



Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
Instituto de Química - IQ



**COMPOSIÇÃO MOLECULAR DE GASÓLEOS ULTRA-PESADOS POR
CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE
ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO
(CG×CG-EMTdV)**

Pedro Henrique Araújo Duarte

Orientadores:

Prof.^a Dr.^a Débora de Almeida Azevedo

Prof. Dr. Ricardo Pereira

MSc Bárbara Marini Fernandez Ávila

2012

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
Instituto de Química - IQ

**COMPOSIÇÃO MOLECULAR DE GASÓLEOS ULTRA-PESADOS
POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL
ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS
POR TEMPO DE VOO (CG×CG-EMTdV)**

Pedro Henrique Araújo Duarte

Orientadores:

Prof.^a Dr.^a Débora de Almeida Azevedo

Prof. Dr. Ricardo Pereira

MSc Bárbara Marini Fernandez Ávila

2012

Duarte, Pedro Henrique Araújo,

Composição Molecular de Gasóleos Ultra-Pesados por
Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada à
Espectrometria de Massas por Tempo de Voo (CG×CG-EMTdV)
Pedro Henrique Araújo Duarte – Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2012.

87f.

Dissertação (Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Centro de Ciências da Matemática e da Natureza,
Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: Débora de Almeida Azevedo; Ricardo Pereira e
Bárbara Marini Fernandez Ávila

1.Gasóleo Ultra-Pesado. 2.Cromatografia Gasosa Bidimensional.
3.Espectrometria de Massas por Tempo de Voo.
(Projeto Final de Curso- UFRJ/IQ) I.Título

Composição Molecular de Gasóleos Ultra-Pesados por Cromatografia
Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectrometria de
Massas por Tempo de Voo (CGxCG-EMTdV)

Pedro Henrique Araújo Duarte

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos
necessários à obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:

Débora de Almeida Azevedo (DQO-IQ/UFRJ)

Viviane Gomes Teixeira (DQA-IQ/UFRJ)

Michelle Jakeline Cunha Rezende (DQO-IQ/UFRJ)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família que sempre me guiou e fez com que cada passo que eu tomei, tivesse um aprendizado em minha vida; também por sempre se preocupar com minha educação, em especial minha mãe Elaine que com seu jeito nervoso e agitado me fez rápido e ágil para correr atrás dos meus objetivos, meu pai Duarte, que com seu jeito paciente e calmo me fez cauteloso para aprender que nem tudo se consegue ou se conserta com pressa, às vezes, muito se alcança com paciência e calma e a minha avó Dezinha que me deu os melhores conselhos sempre que precisei.

Agradeço a Deus por ter me colocado nesta família e junto com meu anjo da guarda sempre me guiar e me iluminar pelos caminhos que tomo durante minha jornada.

Agradeço a professora Maria Regina por ter influenciado de forma positiva a nossa motivação e interesse pela área de petróleo e por ter nos concedido a oportunidade de participar do programa químico de petróleo.

Muito obrigado à professora Débora de Almeida Azevedo por ter me aceitado para orientação do projeto final e ter disponibilizado toda a sua infraestrutura para que o trabalho fosse realizado e, além disso, por toda experiência que me passou e o aprendizado que pude somar a minha vida.

Um agradecimento especial ao professor Ricardo Pereira e a doutoranda Bárbara Ávila que durante todo o meu projeto me ajudaram inúmeras vezes e sem eles não teria conseguido. Aprendi muito com vocês, muito obrigado!

Agradeço aos amigos Henrique Cunha, Raphael Prazeres, Thamiris Pontes, Davi Izidro, Vinícius Mello e muitos outros por partilharem dos melhores e dos mais difíceis momentos da faculdade.

A diretora Cássia Curan Turci, aos coordenadores Joaquim e Cajaíba, a Tia Sônia que sempre me ajudaram da melhor maneira possível durante todo o curso. E um obrigado a todo o corpo docente da UFRJ que proporcionou e ajudou a minha formação.

Obrigado a professora Viviane que me deu a primeira oportunidade de trabalhar em um laboratório, onde trabalhei com a excelente companhia da mestre Eliane Pavesi.

Obrigado a todos que de alguma forma contribuíram para a minha formação e chegar onde estou.

Agradeço a professora Jussara pelo seu empenho no programa químico de petróleo e pelas ajudas para a ida a congressos.

Um agradecimento a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis ANP que com o programa Químico de Petróleo PRH-01 e sua ajuda financeira me proporcionou a formação com ênfase na área em questão.

RESUMO
PROJETO DE CURSO-IQWX01

TÍTULO: COMPOSIÇÃO MOLECULAR DE GASÓLEOS ULTRA-PESADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO (CG×CG-EMTdV).

ALUNO: Pedro Henrique Araújo Duarte

ORIENTADORA: Débora de Almeida Azevedo

CO-ORIENTADORES: Ricardo Pereira e Bárbara Marini Fernandez Ávila

O refino do petróleo consiste no beneficiamento de sua forma bruta para a obtenção de derivados, sendo a destilação fracionada, tanto atmosférica quanto a vácuo, o principal processo envolvido. O resíduo de vácuo é a fração mais complexa, contendo a maioria dos heteroátomos presentes no petróleo. Desta forma, a caracterização individual de seus compostos por cromatografia gasosa convencional é quase impossível.

A evolução constante da busca por qualidade dos derivados, simultaneamente à significativa produção de petróleos pesados, leva à necessidade do desenvolvimento de metodologias específicas e sofisticadas para garantir sua caracterização detalhada. Neste âmbito destaca-se a aplicação da destilação molecular, que consiste em uma destilação de alto vácuo onde a carga é o resíduo de vácuo. O principal objetivo desta técnica é promover o avanço da avaliação de petróleos pesados e ultra-pesados de forma ampla, ao gerar novos cortes de gasóleos e resíduos. Estes, ao serem caracterizados, ampliam o espectro de informações.

Na indústria petroquímica existe um grande interesse em desenvolver técnicas analíticas para caracterizar as frações de óleo. A fim de conceber a cinética dos processos que estão em uso e entender a relação entre a composição dos produtos e suas propriedades, uma caracterização conclusiva das amostras petroquímicas é necessária. Para tanto, a cromatografia gasosa convencional não possui a capacidade de separação e resolução adequadas. Assim, a Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente, que possui dois mecanismos de separação, é a técnica mais adequada.

O resíduo de vácuo é utilizado basicamente para produzir asfalto. Assim, surgiu o interesse de submetê-lo a um novo processo de destilação com o intuito de se obter produtos que poderiam ter um valor maior de mercado. Para tanto, foi utilizada a destilação molecular, que consiste em uma destilação de alto vácuo, e foi obtido o gasóleo ultra-pesado como a primeira fração deste processo. Uma caracterização química detalhada é de extrema importância para se determinar quais os processos de conversão serão utilizados para transformar esse gasóleo ultrapesado em produtos com valor econômico agregado, como um lubrificante por exemplo.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xiv

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA	1
1.2 ORIGEM DO GASÓLEO ULTRA-PESADO	1
1.3 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE	2
1.4 VANTAGENS DO CG×CG-EMTDV	4
1.5 OBJETIVOS	6
2. PARTE EXPERIMENTAL	7
2.1 MATERIAIS UTILIZADOS	7
2.2 AMOSTRAS	7
2.2.1 Fracionamento das amostras	8
2.3 ANÁLISE DAS FRAÇÕES POR CG×CG-EMTDV	9
2.3.1 Fração dos hidrocarbonetos saturados	9
2.3.2 Fração dos compostos aromáticos	10
2.4 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	10
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
3.1 FRACIONAMENTO DAS AMOSTRAS	11
3.2 RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR CG×CG-EMTDV	12
4. CONCLUSÃO	35
5. REFERÊNCIAS	36
6. ANEXOS	38

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA ILUSTRATIVO DO REFINO DO PETRÓLEO ATÉ A OBTENÇÃO DO GASÓLEO ULTRA PESADO. ADAPTADO DE SZKLO (2005) E ÁVILA (2010).....	2
FIGURA 2. ESQUEMA ILUSTRATIVO E REPRESENTATIVO DE UM SISTEMA CG×CG-EMTDV COM MODULADOR CRIOGÊNICO DE QUATRO JATOS E DOIS ESTÁGIOS, ONDE TAMBÉM SÃO OBSERVADAS AS DUAS COLUNAS CROMATOGRÁFICAS LIGADAS EM SÉRIE PELO MODULADOR. ADAPTADO DE ADAHCHOUR <i>ET AL.</i> (2006).....	4
FIGURA 3. GERAÇÃO E VISUALIZAÇÃO DOS CROMATOGRAMAS. ADAPTADO DE DALLÜGE <i>ET AL.</i> (2003).	6
FIGURA 4. ILUSTRAÇÃO DO ESQUEMA DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA EM COLUNA, UTILIZADA PARA A SEPARAÇÃO DO GASÓLEO ULTRA PESADO EM TRÊS FRAÇÕES.	9
FIGURA 5. CROMATOGRAMA DO ÍON M/Z 191 DA FRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS SATURADOS DA AMOSTRA AL-35, ONDE SE PODE OBSERVAR A IDENTIFICAÇÃO INDIVIDUAL DOS TERPANOS TRICÍCLICOS C_{23} A C_{41} , BEM COMO A PRESENÇA DE ISÔMEROS A PARTIR DO TERPANO TRICÍCLICO C_{26} A C_{41}	13
FIGURA 6. ESPECTRO DE MASSAS DO TERPANO TRICÍCLICO C_{26} E A FRAGMENTAÇÃO QUE GERA O PICO BASE M/Z 191.....	13
FIGURA 7. CROMATOGRAMA DO ÍON M/Z 191 DOS HOPANOS C_{28} A C_{36} E DO GAMACERANO. EM DESTAQUE AS DIFERENÇAS NAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DESTES.	14
FIGURA 8. ESPECTRO DE MASSAS DOS HOPANOS H_{33} S E H_{33} R RESPECTIVAMENTE, ILUSTRANDO ONDE OCORRE A QUEBRA QUE DÁ ORIGEM AO ÍON M/Z 191.	14

FIGURA 9. ESPECTRO DE MASSAS OBTIDOS PARA O GAMACERANO E HOPANO 30 RESPECTIVAMENTE, ILUSTRANDO A SEMELHANÇA NOS ESPECTROS, NOS PICO BASES E NOS ÍONS MOLECULARES.....	15
FIGURA 10. CROMATOGRAMA DO ÍON M/Z 191, ONDE SE PODE OBSERVAR O C24 DES-A-10B(H)17A(H)21B(H)-HOPANO (DESAH24); TERPANO TETRACÍCLICO C24B (TE24B); 18A(H),21B(H)-22,29,30-TRISNORHOPANO (TS); 17A(H),21B(H)-22,29,30-TRISNORHOPANO (TM) E 17A(H),21B(H)-25-NORHOPANO (25NH).	15
FIGURA 11. ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS COMPOSTOS DESAH24; TE24; TS; TM E 25NH APRESENTADAS NO CROMATOGRAMA DA FIGURA 10.	16
FIGURA 12. CROMATOGRAMA DE MASSAS DO ÍON M/Z 85, QUE É CARACTERÍSTICO DAS PARAFINAS E DESTAQUE PARA O PRISTANO E FITANO QUE ELUEM PRÓXIMOS A NC_{17} E NC_{18} , RESPECTIVAMENTE.	16
FIGURA 13. CROMATOGRAMA DE MASSAS DOS ÍONS M/Z 217 E 218 QUE REPRESENTA OS DIACOLESTANOS NAS CONFORMAÇÕES R E S E DOS ESTERANOS C_{27} A C_{30}	17
FIGURA 14. CROMATOGRAMA DE MASSAS DOS ÍONS M/Z 218 ONDE SE OBSERVAM OS □□□ E OS □□□ ESTERANOS C_{27} A C_{30}	17
FIGURA 15. CROMATOGRAMA DOS ÍONS M/Z 177 DOS HOPANOS DESMETILADOS: DE D30 (22S-17A(H),21B(H)-25-NOR-30-HOMOHOPANO E 22R-17A(H),21B(H)-25-NOR-30-HOMOHOPANO) ATÉ OS D33 (22S-17A(H),21B(H)-25-NOR-30,31,32,33-TETRAKISHOMOHOPANO E 22R-17A(H),21B(H)-25-NOR-30,31,32,33-TETRAKISHOMOHOPANO).....	18
FIGURA 16. CROMATOGRAMA DE MASSAS DOS ÍONS M/Z 205 DOS METIL-HOPANOS, MOSTRANDO A COELUIÇÃO DO METIL HOPANO 30 COM O HOMOPANO 30R (DESMETILADO).	19
FIGURA 17. ESPECTRO DE MASSAS DA COELUIÇÃO DO METIL HOPANO 30 COM O HOPANO DESMETILADO D30, APRESENTANDO AS FRAGMENTAÇÕES DE AMBOS E A GERAÇÃO DOS ÍONS DIAGNÓSTICOS M/Z 205 E M/Z 177 DOS COMPOSTOS MH30 E D30.....	19

FIGURA 18. REGIÃO EXPANDIDA DO CROMATOGRAMA DOS ÍONS M/Z 128, 142, 156 E 170 DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS DA AMOSTRA RO-59, ONDE SE OBSERVAM OS C_0 A C_3 ALQUIL-NAFTALENOS.	24
FIGURA 19. ESPECTRO DE MASSAS DO C_2 ALQUIL-NAFTALENO.....	24
FIGURA 20. CROMATOGRAMA DOS ÍONS M/Z 234 EXPANDIDO EM 3D MOSTRANDO A SEPARAÇÃO ENTRE BENZONAFOTOTIOFENOS E C_4 ALQUIL-FENANTRENOS DE MESMA MASSA MOLECULAR PELA PRESENÇA DE UMA SEGUNDA COLUNA DE SEPARAÇÃO.	25
FIGURA 21. ESPECTRO DE MASSAS DE UM DOS ISÔMEROS DO C_4 ALQUIL-FENANTRENO.....	25
FIGURA 22. ESPECTRO DE MASSAS DO BENZONAFOTOTIOFENO.	26
FIGURA 23. CROMATOGRAMA EXPANDIDO DOS ÍONS M/Z 234, 248, 262 E 276 APRESENTANDO O BENZONAFOTOTIOFENO E OS ALQUIL-BENZONAFOTOTIOFENOS C_1 A C_3	26
FIGURA 24. ESPECTRO DE MASSAS DE UM DOS ISÔMEROS DO C_1 ALQUIL-BENZONAFOTOTIOFENOS.....	27
FIGURA 25. ESPECTRO DE MASSAS DE UM DOS ISÔMEROS DO C_2 ALQUIL-BENZONAFOTOTIOFENOS.....	27
FIGURA 26. ESPECTRO DE MASSAS DE UM DOS ISÔMEROS DO C_3 ALQUIL-BENZONAFOTOTIOFENOS.....	27
FIGURA 27. CROMATOGRAMA EXPANDIDO DOS ÍONS M/Z 234, 248, 262 E 276 MOSTRANDO A COELUIÇÃO RESOLVIDA DOS ALQUIL-BENZONAFOTOTIOFENOS E OS ALQUIL-FENANTRENOS.	28
FIGURA 28. CROMATOGRAMA DOS ÍON 242, 256, 270, 284 E 298 ILUSTRANDO OS C_1 , C_2 , C_3 , C_4 E C_5 ALQUIL-CRISENOS.....	29
FIGURA 29. ESPECTRO DE MASSAS DE UM DOS ISÔMEROS DO C_2 ALQUIL-CRISENO.....	29
FIGURA 30. CROMATOGRAMA DE MASSAS DO ÍON M/Z 231 CORRESPONDENTE AOS ESTEROIDES TRIAROMÁTICOS.....	30

FIGURA 31. CROMATOGRAMA DE MASSAS DO ÍON M/Z 245, ONDE SÃO OBSERVADOS OS METIL-ESTERÓIDES TRIAROMÁTICOS DETECTADOS DO C_{20} AO C_{29}	30
FIGURA 32. CROMATOGRAMA EM 3D DOS ÍONS 216, 230, 244, 258 E 245 ONDE É POSSÍVEL NOTAR A SEPARAÇÃO DOS ALQUIL-PIRENOS E DOS METIL-ESTERÓIDES TRIAROMÁTICOS. (1) C_1 ALQUIL-PIRENOS; (2) C_2 ALQUIL-PIRENOS; (3) C_3 ALQUIL-PIRENOS; (4) C_4 ALQUIL-PIRENOS; (5) METIL-ESTERÓIDES TRIAROMÁTICOS.	31
FIGURA 33. COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS DA FRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS SATURADOS DE CADA AMOSTRA ANALISADA.....	34
FIGURA 34. COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS DA FRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS SATURADOS DE CADA AMOSTRA ANALISADA. (1) BENZENOS; (2) NAFTALENOS; (3) FENANTRENOS; (4) PIRENOS; (5) CRISENOS; (6) ESTERÓIDES TRIAROMÁTICOS E (7) ESTERÓIDES METILTRIAROMÁTICOS.....	34

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. MASSA PESADA INICIALMENTE DE CADA AMOSTRA E AS MASSAS DE CADA FRAÇÃO OBTIDA DAS DUAS AMOSTRAS UTILIZADAS.	11
TABELA 2. PORCENTAGEM DE CADA FRAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	12
TABELA 3. COMPOSTOS DA FRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS SATURADOS QUE FORAM IDENTIFICADOS PELA TÉCNICA EMPREGADA (SIGLA DO COMPOSTO, MASSA MOLECULAR E CONCENTRAÇÃO).....	20
TABELA 4. QUANTIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS NAS AMOSTRAS AL-35 E RO-59 COM OS NOMES DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS, AS MASSAS MOLECULARES E AS CONCENTRAÇÕES (NG/MG).	31

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e relevância

Na indústria petroquímica existe um grande interesse em desenvolver técnicas analíticas para caracterizar as frações de óleo. A fim de conceber a cinética dos processos que estão em uso e entender a relação entre a composição dos produtos e suas propriedades, uma caracterização conclusiva das amostras petroquímicas é necessária.

O resíduo de vácuo é utilizado principalmente para a produção de asfalto que é por sua vez um produto de baixo valor agregado. Por este motivo surgiu o interesse de submetê-lo a um novo processo de destilação para obtenção de produtos de maior valor de mercado. Foi utilizada para tal fim, uma destilação molecular que consiste em uma destilação de alto vácuo. A primeira fração obtida é a dos gasóleos ultra pesados.

Uma caracterização química detalhada é de extrema importância para se determinar quais os processos de conversão serão utilizados para transformar esse gasóleo ultra pesado em produtos com valor econômico agregado, como um lubrificante, por exemplo.

A técnica de cromatografia gasosa convencional, que é amplamente utilizada para análise de amostras petroquímicas, não é suficiente para separar misturas com o grau de complexidade dos gasóleos ultra-pesados. Por esse motivo a cromatografia gasosa bidimensional abrangente foi utilizada, possibilitando uma separação por classes de compostos e uma melhor identificação individual destes, com o aumento de sensibilidade e resolução e um poder de separação bem maior em relação à técnica convencional.

1.2 Origem do gasóleo ultra-pesado

O refino do petróleo consiste no beneficiamento do petróleo para geração de seus derivados que apresentam valor comercial. O petróleo cru é submetido a uma torre de destilação atmosférica, onde são gerados gases combustíveis, gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, nafta, querosene, óleo diesel e um resíduo atmosférico. Este é levado a um forno e processado em uma torre de destilação a vácuo, onde

são obtidos o gasóleo leve, gasóleo pesado, gasóleo residual e um resíduo de vácuo que é usado principalmente para a produção de asfalto e de óleos combustíveis. (SZKLO, 2005)

O resíduo de vácuo é uma fração muito complexa e contém a maioria dos heteroátomos presentes no petróleo. A separação do resíduo de vácuo em classes químicas é dificultada pela presença de espécies como os asfaltenos e compostos altamente funcionalizados. (SPEIGHT, 2006).

Este resíduo de vácuo proveniente da destilação a vácuo é processado em destilação molecular (alto vácuo), onde a primeira fração obtida é a dos gasóleos ultra pesados, como mostrado na **Figura 1**.

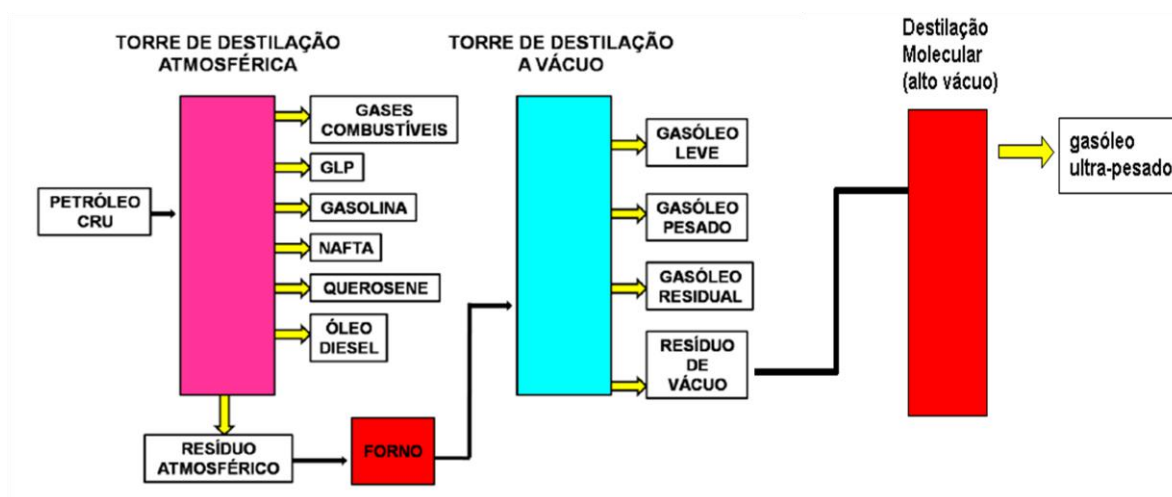


Figura 1. Esquema ilustrativo do refino do petróleo até a obtenção do gasóleo ultra pesado. Adaptado de SZKLO (2005) e Ávila (2010).

1.3 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG×CG) é uma técnica multidimensional que desde a sua introdução tem mostrado um grande potencial na investigação de misturas complexas como o petróleo devido ao aumento de resolução que se deve as duas separações cromatográficas e ao sistema de focalização do modulador (VENDEUVRE *et al.*, 2005).

A primeira tentativa de utilizar cromatografia gasosa bidimensional (em dois estágios) foi de Simmons e Snyder, onde somente os analitos não separados da

primeira coluna são enviados à segunda coluna por meio de um sistema de válvulas complexo (SIMONS e SNYDER, 1958).

Em 1968, surgiu a cromatografia gasosa bidimensional de frações parciais (GC – GC, *Heartcut Two-dimensional Gas Chromatography*) sendo utilizado um dispositivo pneumático para a transferência de frações, o chamado “Inversor de Deans” (*Deans Switching*), começando então a ser utilizada mais freqüentemente, sendo eventualmente utilizada nos dias atuais para amostras complexas. (BERTSCH, 1999)

Liu e Phillips, em 1991, desenvolveram um sistema bidimensional novo, constituído de duas colunas capilares conectadas em série. A primeira coluna ou primeira dimensão (1D) possuía dimensões de 21 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e constituída de polietilenoglicol. A segunda coluna ou segunda dimensão (2D) mais curta e mais fina, apresentava 1 m de comprimento e 0,1 mm de diâmetro composta de metilsilicone.

No início da segunda coluna, ficava na parte externa do forno cromatográfico uma parte com 15 cm recoberto por um filme de ouro. O chamado modulador era conectado a uma fonte de 40 V de corrente contínua e a conexão dele com a fonte era feita através de três terminais formando dois circuitos S1 e S2 que eram acionados individualmente. O modulador tinha como função coletar continuamente frações provenientes da 1D , reconcentrá-las e encaminhá-las para 2D . Através dos circuitos S1 e S2 era possível passar os analitos pelo modulador e encaminhá-los a 2D enquanto uma nova fração dos analitos começava a ser sorvida na parte inicial do modulador. O conjunto dessas operações de coleta, reconcentração e transferência das frações foi chamado de modulação, sendo assim, toda a amostra que passava pela primeira dimensão, passava também pela segunda dimensão e por isso o termo abrangente é empregado. (LIU e PHILLIPS, 1991)

Na técnica existem duas dimensões, onde há separação do analito na primeira coluna e na segunda coluna. Essas colunas estão ligadas em série por um modulador (modulador criogênico de dois estágios e quatro jatos) que através de uma alternância de jatos de ar quente e frio separa as frações que eluíram na primeira coluna e passa todo o efluente até a segunda coluna (**Figura 2**).

Para análises petroquímicas, a primeira coluna é apolar e a separação dos analitos se baseia na volatilidade. A segunda coluna, polar, é menor e o tempo de

análise equivale ao tempo de modulação e a separação dos analitos se baseia na polaridade ou estrutura molecular dos compostos.

A disposição das colunas ligadas em série pelo modulador pode ser de fase normal, ou seja, a primeira dimensão apolar ou de baixa polaridade e a segunda dimensão com uma coluna relativamente polar. Porém existem trabalhos na literatura que descrevem a disposição das colunas em fase inversa, onde é usada uma coluna polar na primeira dimensão e uma coluna apolar na segunda dimensão. (von MUHLEN et al., 2006).

Para a detecção dos analitos provenientes da segunda dimensão foi acoplado um espectrômetro de massas por tempo de voo, que fornece importantes informações a respeito da estrutura química do analito, fazendo da técnica uma poderosa ferramenta na identificação individual dos compostos.

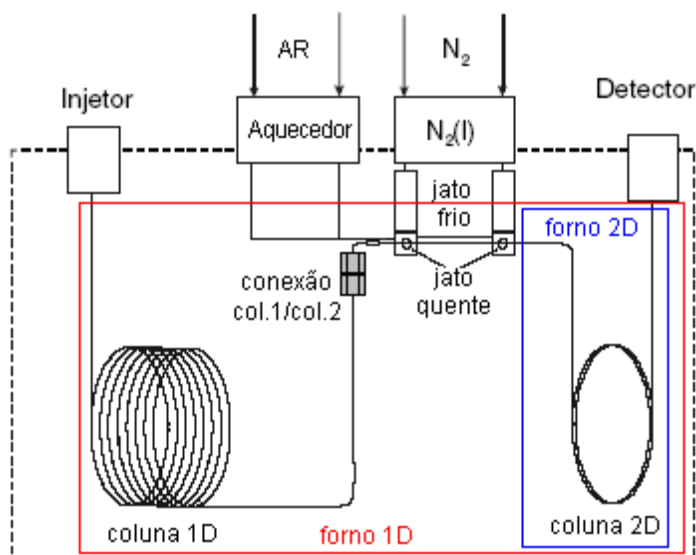


Figura 2. Esquema ilustrativo e representativo de um sistema CGxCG-EMTdV com modulador criogênico de quatro jatos e dois estágios, onde também são observadas as duas colunas cromatográficas ligadas em série pelo modulador. Adaptado de ADAHCHOUR *et al.* (2006).

1.4 Vantagens do CGxCG-EMTdV

É fundamental o uso de uma coluna curta e eficiente na segunda dimensão, para que os compostos eluídos possam ser separados em alguns segundos, possibilitando ciclos de modulação rápidos e fracionamento completo dos compostos

eluidos sem haver um aumento significativo no tempo total de análise frente a uma separação por CG unidimensional.

A principal vantagem da técnica de CG×CG é a grande capacidade de pico comparado a CG – CG e a CG. A capacidade de pico da primeira dimensão é n_1 picos e a segunda dimensão é n_2 picos. A capacidade da CG×CG será $n_1 \times n_2$ picos sendo toda a amostra analisada nas duas colunas enquanto na CG – CG a capacidade de picos é $n_1 + n_2$ sendo apenas uma fração analisada na segunda dimensão.

Uma diferença frente à cromatografia unidimensional é a representação visual dos dados, que possibilita a construção de cromatogramas tridimensionais, sinal do detector x tempo de retenção da 1ª coluna x tempo de retenção da 2ª coluna.

Exemplificando, uma banda cromatográfica larga constituída de três analitos que coeluíram na análise na primeira coluna é eluída na segunda coluna, onde ocorre mais uma separação, obtendo um cromatograma bruto e que através do processamento dos dados pelo *software*, gera um cromatograma que pode ser observado na forma tridimensional, como mencionado acima ou como diagramas de contorno ou de cores mostrado na **Figura 3**.

Outro aspecto importante da técnica de CG×CG é a modulação, que ao “fatiar” o pico proveniente na 1ª D, proporciona a eluição e separação de uma série de picos estreitos e intensos que são facilmente detectados ao invés de eluir como um pico largo e pouco intenso, aumentando significativamente a relação sinal/ruído. Mostrado em “1 – Modulação” da **Figura 3**.

A espectrometria de massas por tempo de voo (EMTdV ou *TOFMS – Time of Flight Mass Spectrometry*) permite a coleta de até 500 espectros de massas por segundo, sendo bem superior aos analisadores de massas do tipo quadrupolo (qMS) que apresentam uma taxa de aquisição inferior, não sendo adequados para bandas cromatográficas estreitas. Sendo assim, o primeiro mostra-se superior para a análise por CG×CG.

A deconvolução espectral de picos que coeluem na primeira e segunda dimensão é possibilitada pelo grande número de espectro de massas por pico, o que aumenta a separação.

Algoritmos são usados para o reconhecimento de picos, deconvolução espectral e comparação com a biblioteca de espectros de massas no processamento

e interpretação dos dados obtidos podendo tornar a análise um pouco mais demorada e complexa. O detector *TOFMS* ou *EMTdV* apesar do custo elevado é ideal para técnica de *CG×CG* (PEDROSO et al., 2009).

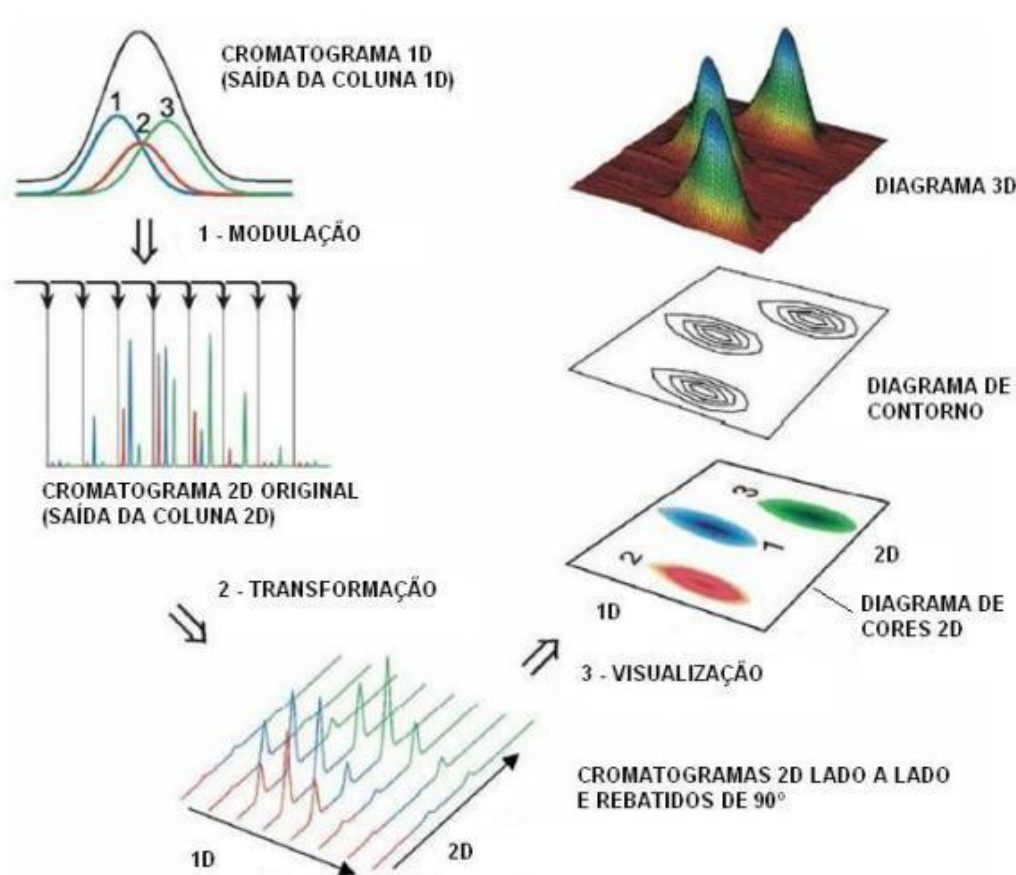


Figura 3. Geração e visualização dos cromatogramas. Adaptado de DALLÜGE *et al.* (2003).

1.5 Objetivos

O objetivo do trabalho consiste na identificação individual e quantificação dos compostos presentes em amostras de gásóleo ultra-pesado por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (*CG×CG-EMTdV*); com o intuito de possibilitar o melhor aproveitamento deste que é utilizado atualmente para confecção de materiais de baixo valor comercial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais utilizados

Os materiais necessários para o projeto foram:

- Vidrarias de laboratório: Becker, balão de fundo redondo de 25 mL, pipeta Pasteur, coluna de vidro para fracionamento por cromatografia líquida, proveta e frascos de 7 e 2 mL;
- Evaporador Rotatório com pressão reduzida;
- Sílica gel neutra;
- Soxhlet para a extração da sílica gel;
- Solventes utilizados para o fracionamento foram: *n*-Hexano; Mistura de *n*-hexano e diclorometano (8:2); Mistura de dicloro metano e metanol (9:1).

A vidraria utilizada foi limpa de acordo com a seguinte seqüência de etapas: - lavagem com água em abundância;
- lavagem com detergente comercial neutro;
- lavagem com água em abundância;
- imersão em solução de Extran alcalino 2% (Merck, Rio de Janeiro, Brasil), por no mínimo 24 horas;
- lavagem com água em abundância;
- rinsagem com água destilada;
- secagem em estufa a aproximadamente 105°C (exceção para material volumétrico que foi seco a temperatura ambiente).

A sílica foi primeiramente extraída por Soxhlet com diclorometano PA durante 48 horas e foi ativada na estufa em 120° C durante 24 horas e posteriormente mantida em dessecador até temperatura ambiente para o uso.

2.2 Amostras

Gasóleos ultra pesados (temperatura de corte 550-590°C) provenientes de resíduos de vácuo de petróleo foram obtidos usando uma unidade de destilação molecular (10^{-3} mmHg). Nessa unidade o fracionamento do resíduo de vácuo (ASTM

D 5236) é feito através de uma destilação de alto vácuo e a primeira fração obtida corresponde ao gasóleo ultra pesado.

Duas amostras foram fornecidas pela Petrobras (CENPES/PDP/TPAP) para a análise. As amostras receberam os códigos AL-35 e RO-59 e foram utilizadas no projeto final desenvolvido.

As amostras precisaram ser previamente fracionadas por cromatografia líquida em coluna, para diminuir a complexidade das mesmas.

2.2.1 Fracionamento das amostras

As amostras foram submetidas à cromatografia líquida em coluna, gerando três frações, as de hidrocarbonetos saturados, as de compostos aromáticos e a de compostos polares. Destas, foram analisadas as frações de hidrocarbonetos saturados e de compostos aromáticos pela técnica de CG×CG-EMTdV.

De cada amostra utilizada, foram pesados aproximadamente 0,1 g e dissolvidos em 5 mL de hexano. No topo da coluna recheada com sílica gel ativada foi adicionada a massa de amostra dissolvida.

Os solventes utilizados para a eluição das frações foram *n*-hexano, diclorometano e metanol. Para obter a fração dos hidrocarbonetos saturados, a amostra foi eluída com 10 mL de *n*-hexano. Em segundo lugar, para obter a fração dos hidrocarbonetos aromáticos, a amostra foi eluída com uma mistura de *n*-hexano e diclorometano (8:2) e por último a fração dos compostos polares que foi eluída com uma mistura de diclorometano e metanol (9:1) como mostra a **Figura 4**.

Cada uma das frações obtidas foi levada ao evaporador rotatório em baixa pressão para a evaporação dos solventes e em seguida transferidas para frascos de 2 mL de massas conhecidas.

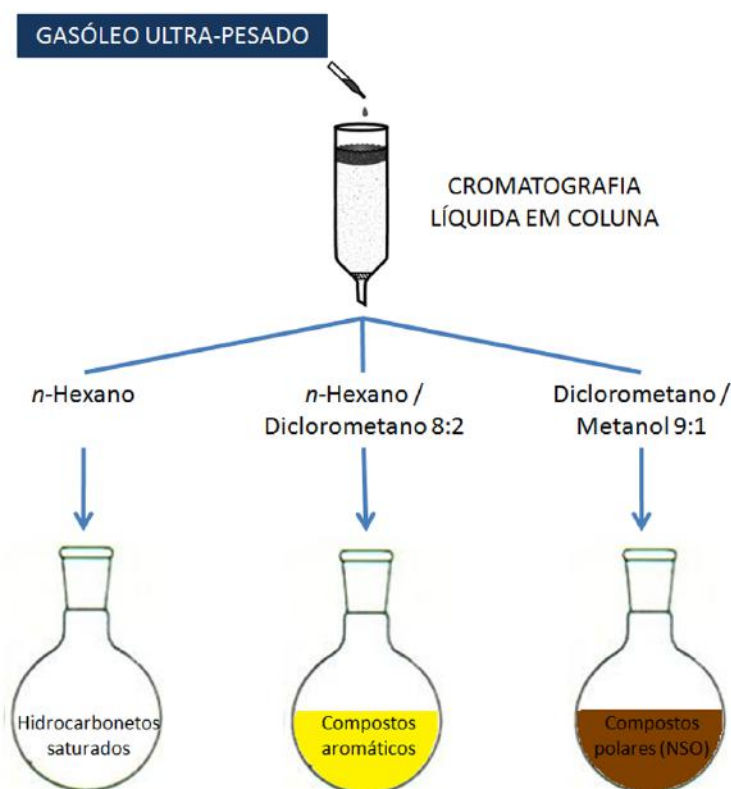


Figura 4. Ilustração do esquema da cromatografia líquida em coluna, utilizada para a separação do gás-óleo ultra pesado em três frações.

2.3 Análise das frações por CG×CG-EMTdV

As frações de hidrocarbonetos saturados e compostos aromáticos das amostras, foram submetidas separadamente à análise no sistema CG×CG-EMTdV que é um Pegasus 4D (Leco, St. Joseph, MI, USA), e consiste em um cromatógrafo a gás Agilent modelo 6890 (Palo Alto, CA, USA) equipado com um forno secundário, um modulador criogênico de quatro jatos e dois estágios e um espectrômetro de massas modelo Pegasus III (Leco, St. Joseph, MI, USA).

O processamento dos dados obtidos foi feito através do *software* ChromaTOF versão 4.21 (LECO Corp., St. Josephs, MI).

2.3.1 Fração dos hidrocarbonetos saturados

As frações de hidrocarbonetos saturados foram injetadas no sistema CG×CG-EMTdV e fortificadas com um padrão, para além da identificação dos analitos, quantificá-los.

O padrão interno utilizado foi o *n*-tetracosano deuterado em concentração igual a 5,0 ng/ μ L e sua identificação foi feita pelo seu íon característico *m/z* 66.

2.3.2 Fração dos compostos aromáticos

As frações dos compostos aromáticos foram também injetadas no sistema CG \times CG-EMTdV e fortificadas com o padrão interno para a quantificação dos compostos identificados.

O padrão interno utilizado para esta fração foi o pireno deuterado (D10) em concentração igual a 5,0 ng/ μ L e a sua identificação foi feita através do seu íon diagnóstico *m/z* 212.

2.4 Condições cromatográficas

O jogo de colunas cromatográficas utilizado foi uma HP-5ms, 5%-fenil-95%-metilsiloxano (30 m, 0.25mm d. i., 0.25 μ m df) na primeira dimensão (¹D), na segunda dimensão (²D), uma coluna BPX-50 (Austin, Texas, USA), 50%-fenil-50%-metilsiloxano (1.5 m, 0.1 mm d. i., 0.1 μ m df). A segunda coluna foi conectada ao EMTdV através de um capilar vazio desativado (0.5 m \times 0.25 mm d. i.). As colunas e o capilar vazio foram conectadas por uniões SGE, usando anilhas de SilTite (Austin, Texas, USA) para colunas cromatográficas com diâmetro interno entre 0,10 e 0,25 mm. A programação de temperatura utilizada em ¹D foi: 70 °C (1 min) a 170 °C a 20 °C/min e de 170 °C a 335 °C a 2 °C/min. O modo de injeção foi sem divisão de fluxo com tempo de purga de 60 s e fluxo de purga de 5 mL/min e fluxo do gás carreador 1,5 mL/min. A temperatura inicial do segundo forno foi 20 °C acima da programação do primeiro. A programação do segundo forno foi da seguinte maneira: 90 °C durante 1 minuto, chegando a 190 °C a 20 °C/min, prosseguindo a 355 °C a 2 °C/min. O período de modulação foi de 6 segundos, com 1,5 segundos de jato quente e temperatura de 35 °C acima da programação do forno ¹D. A temperatura de transferência para o espectrômetro de massas foi de 280 °C. O EMTdV foi operado no modo de ionização por impacto de elétrons, com energia de 70 eV e a faixa de massas analisadas de 50 a 700 Daltons. A temperatura da fonte iônica foi de 230 °C, o detector foi operado a uma voltagem de 1700 V com taxa de aquisição

de 100 espectros/segundo. As amostras foram analisadas através dos cromatogramas de íons extraídos (CIE).

Para a análise dos compostos aromáticos somente o período de modulação sofreu modificação, ao invés de 6 segundos, foram usados 8 segundos, mantendo as mesmas condições acima descritas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Fracionamento das amostras

No fracionamento das amostras, foram obtidas as massas de cada fração e as porcentagens das mesmas, mostradas nas tabelas a seguir.

Tabela 1. Massa pesada inicialmente de cada amostra e as massas de cada fração obtida das duas amostras utilizadas.

Amostra AL-35			
frasco 2 mL	Saturados	aromáticos	polares
vazio	2,2117 g	2,1951 g	2,2242 g
com amostra	2,2628 g	2,2193 g	2,2529 g
fração	0,0511 g	0,0242 g	0,0287 g
massa inicial pesada = 0,1059 g			Σ das frações= 0,1040g

Amostra RO-59			
frasco 2 mL	saturados	aromáticos	polares
vazio	2,2033 g	2,2106 g	2,1953 g
com amostra	2,2691 g	2,2336 g	2,2181 g
fração	0,0658 g	0,0230 g	0,0228 g
massa inicial pesada = 0,1098 g			Σ das frações= 0,1116g

Tabela 2. Porcentagem de cada fração das amostras

Fração	AL-35	RO-59
Hidrocarbonetos saturados	50,0%	59,0%
Hidrocarbonetos aromáticos	23,0%	20,0%
Compostos polares	27,0%	21,0%

A porcentagem calculada, mostrou que há uma concentração maior de hidrocarbonetos saturados.

3.2 Resultados da análise das amostras por CG×CG-EMTdV

A identificação individual de cada composto foi feita através do espectro de massas obtido em comparação com espectros da literatura, por exemplo, Philp (1985) e Peters *et al.* (2005), além da ordem de eluição e perfil cromatográfico.

Na fração dos hidrocarbonetos saturados das amostras AL-35 e RO-59 foram encontrados diversos compostos, tais como: terpanos tricíclicos, terpanos tetracíclicos, gamacerano e hopanos, utilizando o íon m/z 191 como íon diagnóstico. Isômeros de colestanos, ergostanos, estigmastanos e propilcolestanos utilizando os íons m/z 217 e 218; C_{30} terpano poliprenóide com o íon m/z 259; bisnorhopanos com m/z 369, hopanos desmetilados com íon m/z 177, hopanos metilados com íons m/z 205 e as parafinas com o íon m/z 85, assim como os pristano e fitano.

Na **Figura 5** é apresentada a série dos terpanos tricíclicos onde se pode observar as conformações R e S devido ao aumento da cadeia lateral e aparecimento de um carbono quiral, mais precisamente, ocorreu isto a partir do terpano tricíclico com 26 átomos de carbono (Tr_{26}) em diante. Foram encontrados terpanos tricíclicos com até 41 átomos de carbono (Tr_{41}). Na **Figura 6**, observa-se o espectro de massas de do Tr_{26} , visualizando onde acontece a quebra da molécula através do impacto de elétrons utilizado na técnica empregada e dando origem ao fragmento m/z 191, que é diagnóstico para esta classe e permite a identificação.

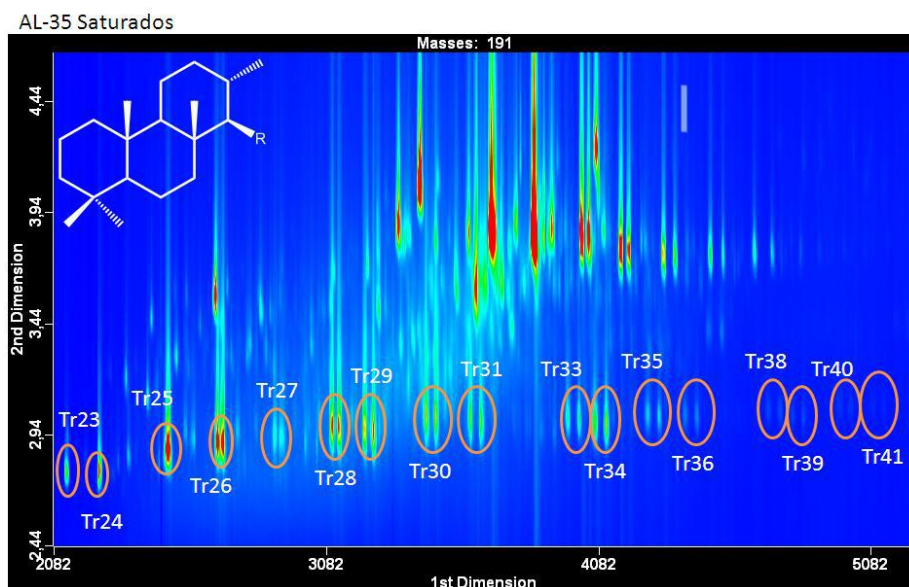


Figura 5. Cromatograma do íon m/z 191 da fração dos hidrocarbonetos saturados da amostra AL-35, onde se pode observar a identificação individual dos terpanos tricíclicos C_{23} a C_{41} , bem como a presença de isômeros a partir do terpano tricíclico C_{26} a C_{41} .

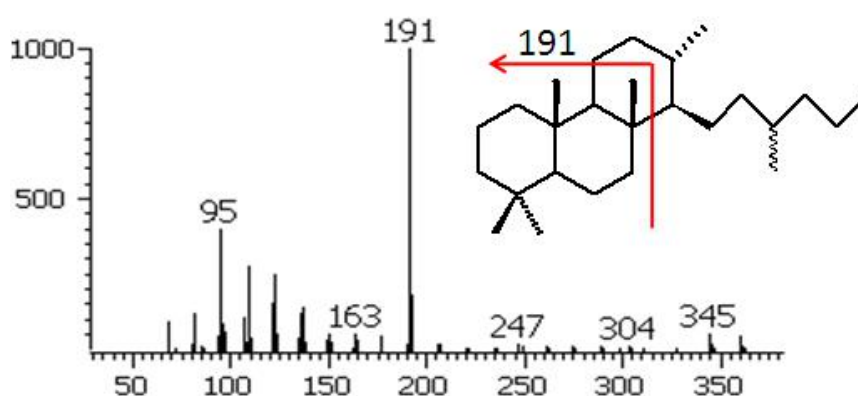


Figura 6. Espectro de massas do terpano tricíclico C_{26} e a fragmentação que gera o pico base m/z 191.

Logo acima dos terpanos tricíclicos encontram-se os esteranos e depois os hopanos (H_n) que foram identificados H_{28} a H_{36} e também foi possível a separação dos isômeros 22R e 22S a partir do hopano 31 (H_{31}) (**Figura 7**).

A **Figura 7** mostra também o biomarcador gamacerano que elui pouco acima dos hopanos na segunda dimensão e entre os hopanos 31 e 32 na primeira. Este é um indicativo de ambiente salino, porém apenas se for encontrado em grandes

concentrações. Como os gasóleos ultrapesados já foram processados, não é possível obter esta informação de salinidade.

Na **Figura 8** pode-se visualizar o espectro de massas do hopano H33 com configuração 22S e configuração 22R. O fragmento que possibilita a identificação do gamacerano também é m/z 191 e a quebra ocorre da mesma forma que nos hopanos. Suas diferenças estão nos espectros de massa e nos íons moleculares.

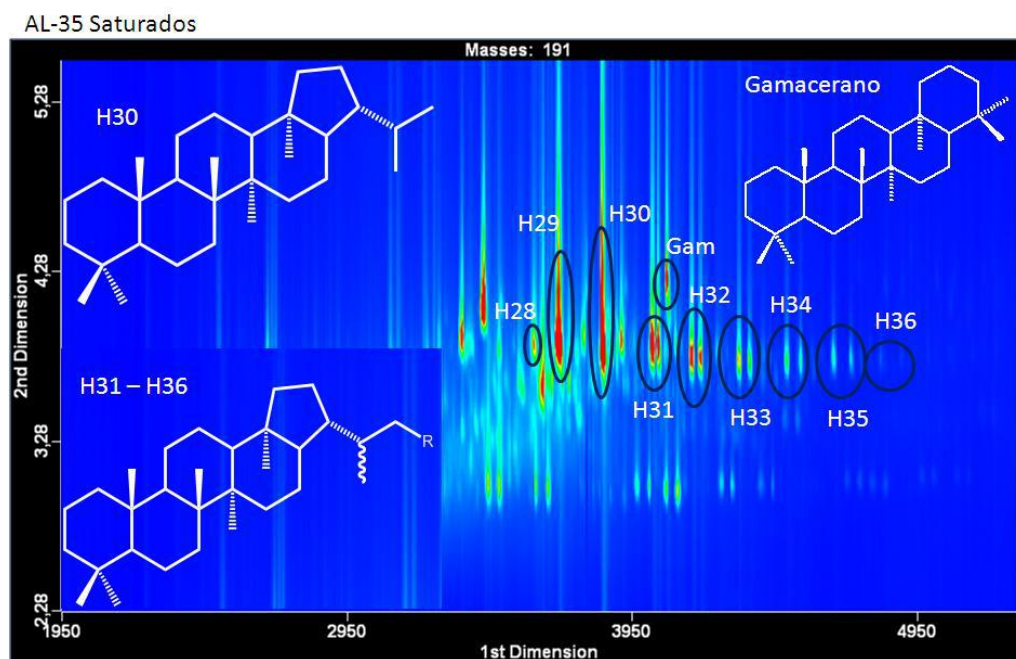


Figura 7. Cromatograma do íon m/z 191 dos hopanos C₂₈ a C₃₆ e do gamacerano. Em destaque as diferenças nas estruturas químicas destes.

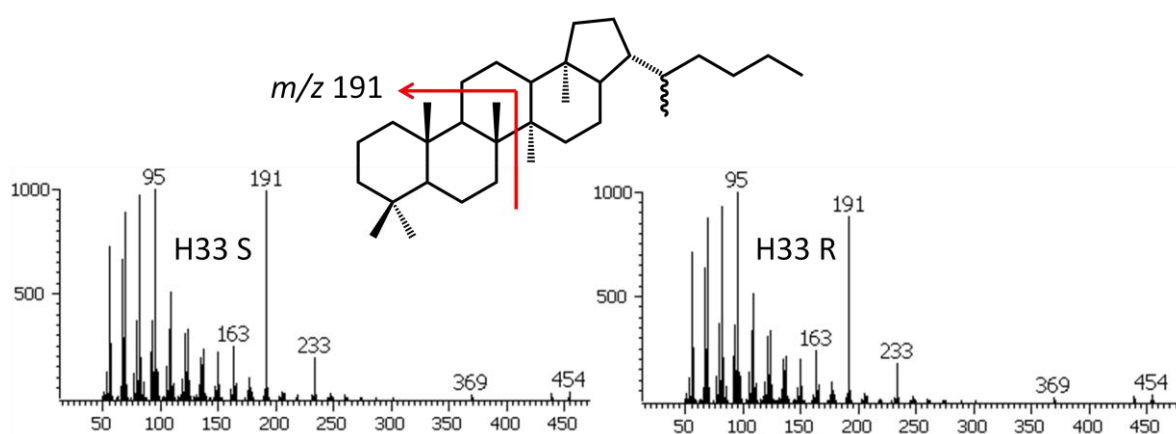


Figura 8. Espectro de massas dos hopanos H₃₃ S e H₃₃ R respectivamente, ilustrando onde ocorre a quebra que dá origem ao íon m/z 191.

A **Figura 9** ilustra os espectros de massas do gamacerano e do hopano 30 (H_{30}) que possuem o mesmo íon molecular e espectros bem parecidos, porém com a é possível identificá-los separadamente aliando o cromatograma obtido na figura 6, que mostra a eluição da série homóloga dos hopanos e acima deles entre o H_{31} e o H_{32} o gamacerano, com os espectros dos respectivos compostos.

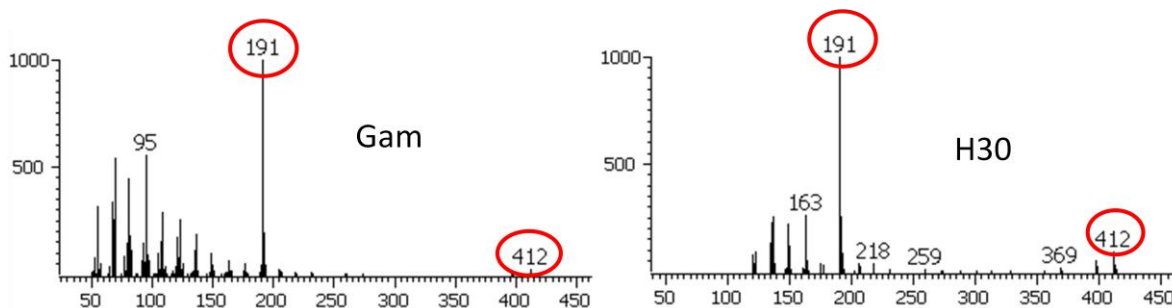


Figura 9. Espectro de massas obtidos para o gamacerano e hopano 30 respectivamente, ilustrando a semelhança nos espectros, nos pico bases e nos íons moleculares.

Próximo aos hopanos pode ser percebido a eluição de alguns outros compostos que apesar de não estarem presentes como série homóloga, são característicos em amostras de petróleo (**Figura 10**).

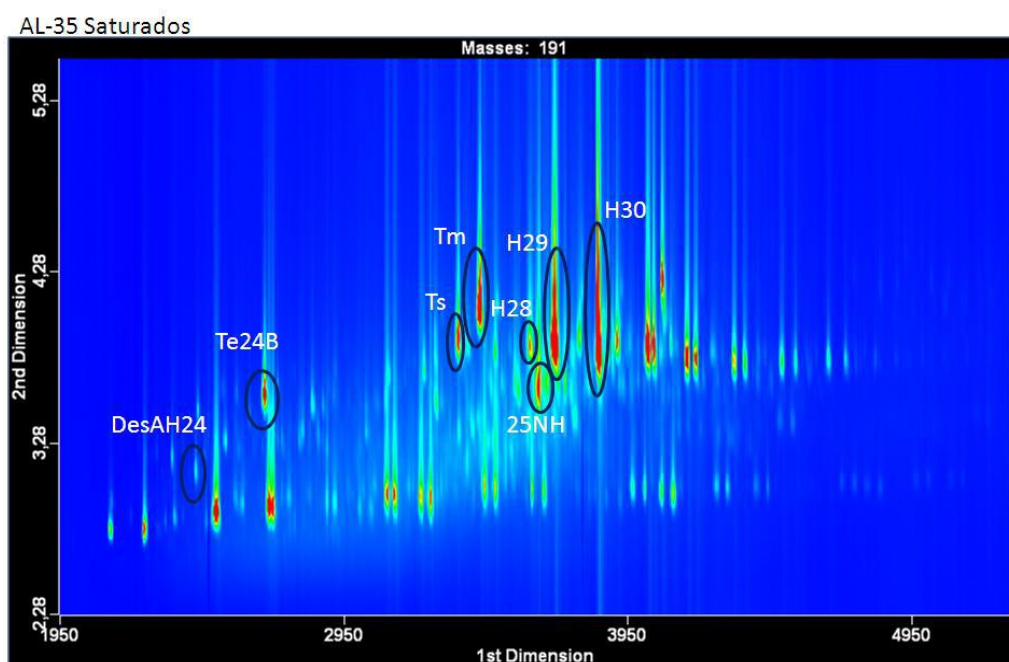


Figura 10. Cromatograma do íon m/z 191, onde se pode observar o C24 des-A-10b(H)17a(H)21b(H)-hopano (DesAH24); Terpano Tetracíclico C24B (Te24B); 18a(H),21b(H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts); 17a(H),21b(H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) e 17a(H),21b(H)-25-norhopano (25NH).

Na **Figura 11** são mostradas as estruturas químicas dos compostos da figura 10.

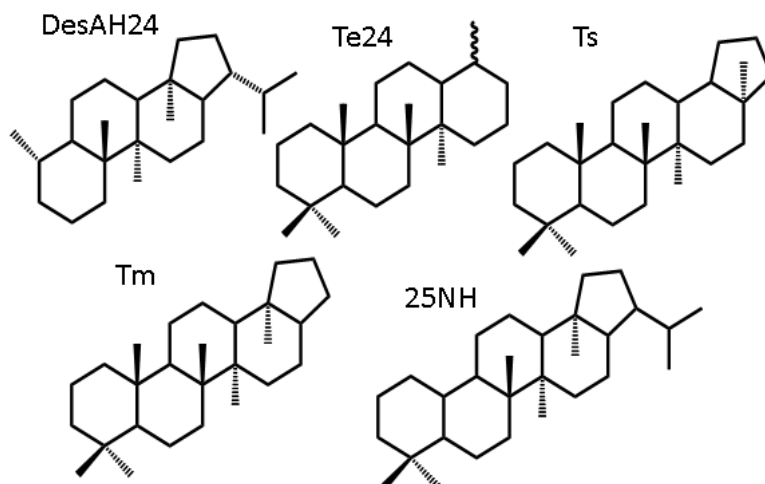


Figura 11. Estruturas químicas dos compostos DesAH24; Te24; Ts; Tm e 25NH apresentadas no cromatograma da Figura 10.

O cromatograma dos íons m/z 85 representado na **Figura 12**, representa as parafinas, apresentando a sua série homóloga e destacando a identificação do pristano e do fitano, que apesar de serem isoprenóides, que possuem íon característico m/z 113, foi utilizado o m/z 85 a nível de quantificação.

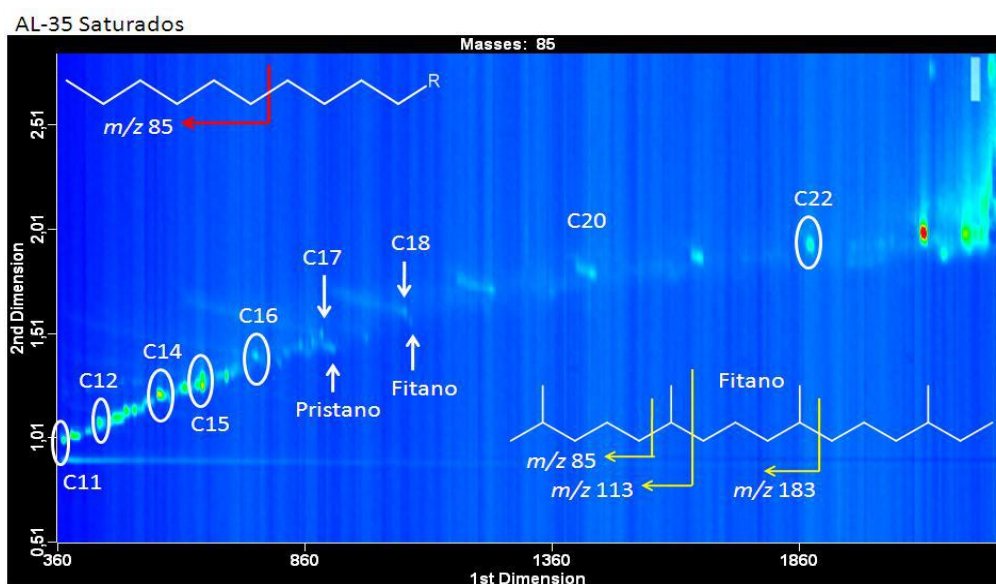


Figura 12. Cromatograma de massas do íon m/z 85, que é característico das parafinas e destaque para o pristano e fitano que eluem próximos a nC_{17} e nC_{18} , respectivamente.

A seguir mostra-se a série dos colestanos e esteranos que tem os íons m/z 217 e 218 característicos destes. Na **Figura 13** têm-se os compostos citados de uma maneira geral e a **Figura 14** destaca os esteranos C_{27} a C_{30} .

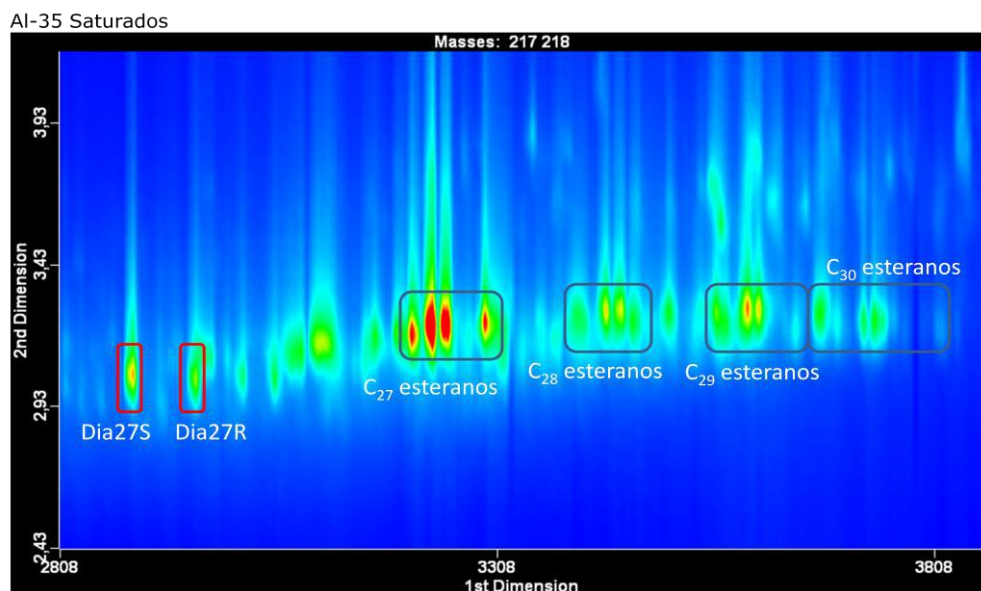


Figura 13. Cromatograma de massas dos íons m/z 217 e 218 que representa os diacolestanos nas conformações R e S e dos esteranos C_{27} a C_{30} .

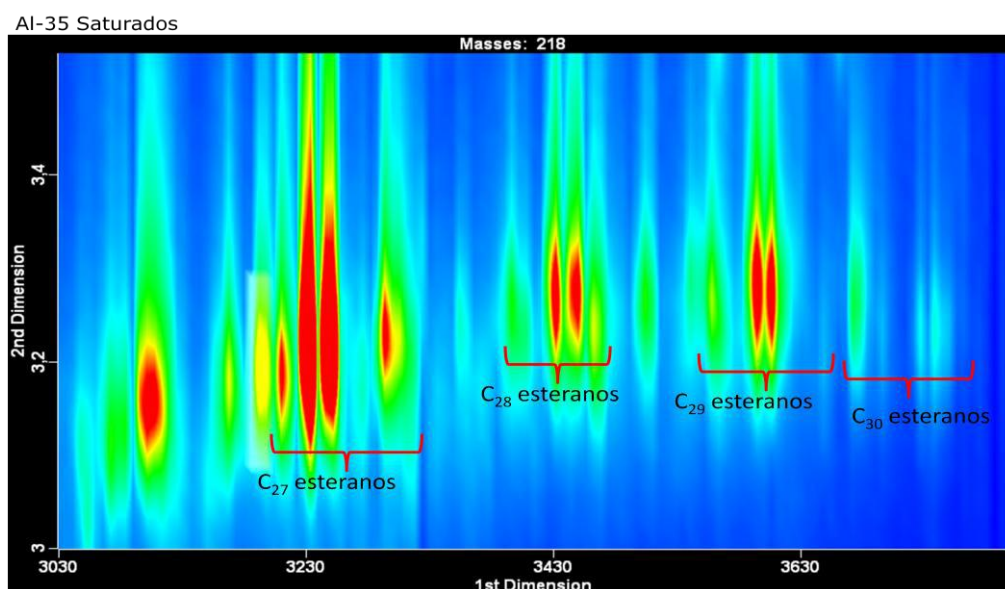


Figura 14. Cromatograma de massas dos íons m/z 218 onde se observam os $\alpha\beta\beta$ e os $\alpha\alpha\alpha$ esteranos C_{27} a C_{30} .

Como mostrado nas figuras 13 e 14 acima, os esteranos tem como íons característicos m/z 217 para os $\alpha\alpha\alpha$ esteranos e m/z 218 para os $\alpha\beta\beta$ esteranos.

Além dos hopanos, foram encontradas as séries dos metil-hopanos e dos hopanos desmetilados onde é observada uma coeluição do metil hopano 30 com o hopano desmetilado 30 na conformação R.

A **Figura 15** apresenta a série homóloga dos hopanos desmetilados, encontrados do D30 ao D33 nas conformações S e R. Esta série de compostos apresentam como íon característico m/z 177 pela ausência de uma metila no carbono 10.

A **Figura 16** mostra a série dos metil hopanos que apresentam íon característico m/z 205 devido à presença de uma metila no carbono 2 e no momento da fragmentação não é possível gerar o íon m/z 191 característico dos hopanos.

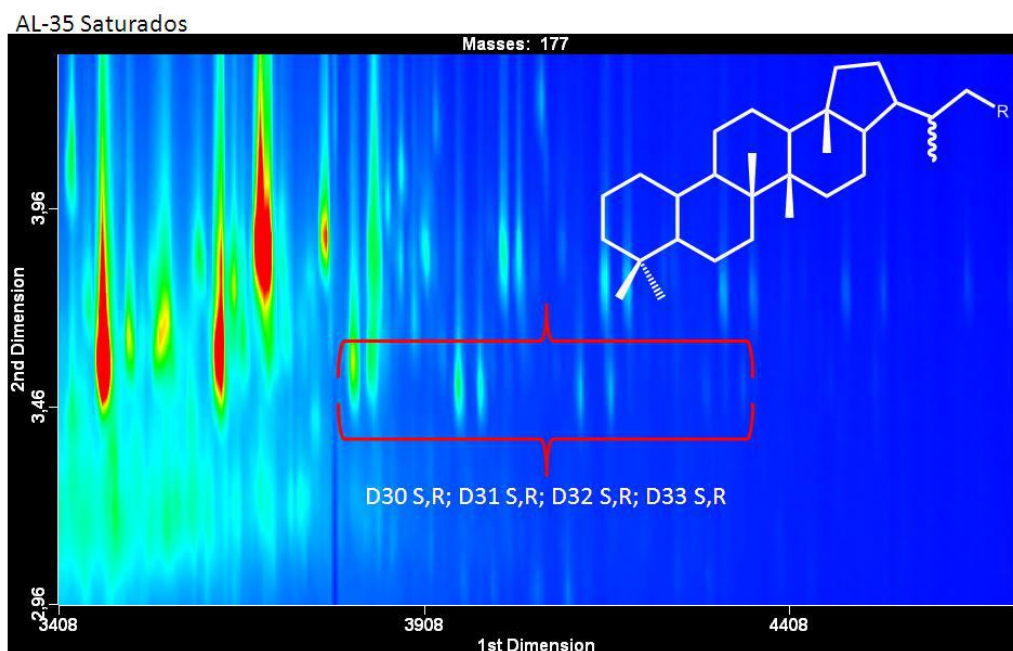


Figura 15. Cromatograma dos íons m/z 177 dos hopanos desmetilados: de D30 (22S-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30-homohopano e 22R-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30-homohopano) até os D33 (22S-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30,31,32,33-tetrakishomohopano e 22R-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30,31,32,33-tetrakishomohopano).

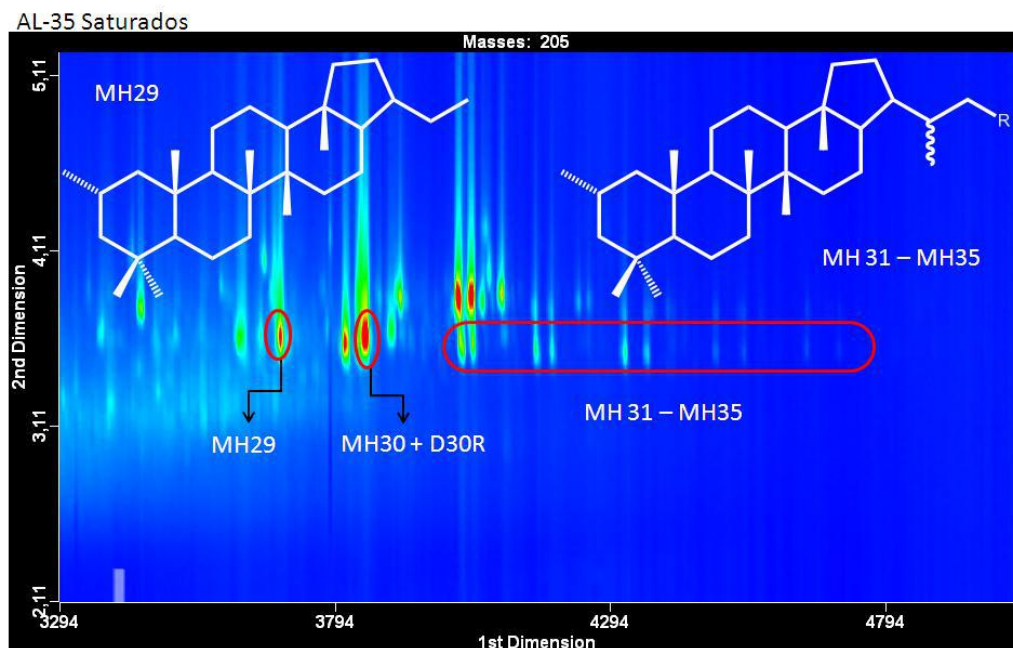


Figura 16. Cromatograma de massas dos íons m/z 205 dos metil-hopanos, mostrando a coeluição do metil hopano 30 com o homopano 30R (desmetilado).

A coeluição do metil hopano 30 com o homopano 30R (desmetilado) pode ser observada através do espectro de massas da **Figura 17** onde se observa tanto o pico 205 quanto o pico 177 característico dos compostos citados acima respectivamente.

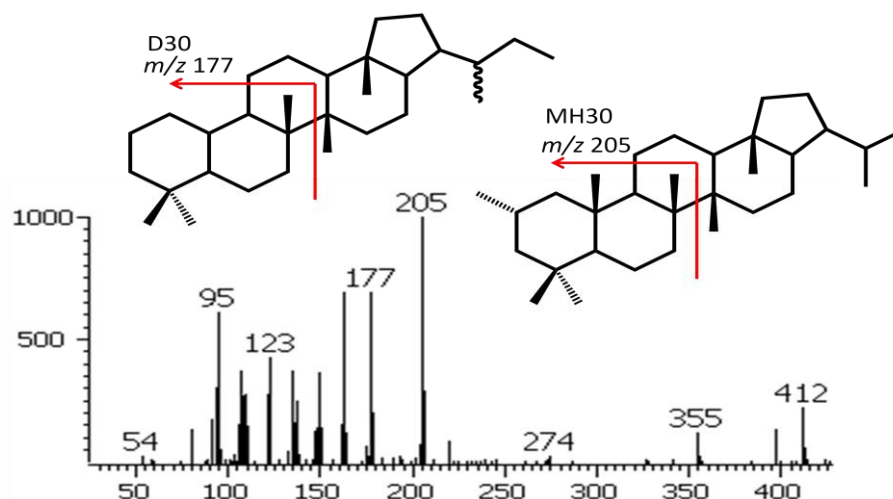


Figura 17. Espectro de massas da coeluição do metil hopano 30 com o hopano desmetilado D30, apresentando as fragmentações de ambos e a geração dos íons diagnósticos m/z 205 e m/z 177 dos compostos MH30 e D30.

A quantificação dos compostos foi feita utilizando o padrão de concentração conhecida. Para a fração dos compostos saturados foi utilizado o *n*-tetracosano deuterado de 5,0 ng/ μ L. Através do íon *m/z* 66 foi possível encontrar este composto e através da área do pico encontrado calcular a concentração dos compostos saturados das amostras AL-35 e RO-59.

Os compostos apresentados nas ilustrações são da amostra AL-35 que são similares a RO-59 mudando apenas os tempos de retenção da primeira e segunda dimensão e as concentrações.

A tabela 3 apresenta as siglas dos hidrocarbonetos saturados identificados, as massas moleculares dos mesmos e as concentrações de cada um nas amostras AL-35 e RO-59.

Tabela 3. Compostos da fração dos hidrocarbonetos saturados que foram identificados pela técnica empregada (sigla do composto, massa molecular e concentração).

Sigla	MM(g/mol)	AL-35 (ng/mg)	RO-59 (ng/mg)
Tr23	318,00	7,00	4,4
Tr24	332,00	16,95	10,8
Tr25	346,00	53,13	65,9
Tr26A	360,00	38,48	63,5
Tr26B	360,00	28,90	48,6
Tr27A	374,00	5,19	9,4
Tr27B	374,00	11,59	27,6
Tr28A	388,00	20,11	22,2
Tr28B	388,00	25,72	52,2
Tr29A	402,00	26,21	41,1
Tr29B	402,00	21,87	35,3
Tr30A	416,00	13,16	26,4
Tr30B	416,00	7,17	22,9
Tr31A	430,00	6,18	17,4
Tr31B	430,00	8,36	13,4
Tr33A	458,00	5,60	15,0
Tr33B	458,00	5,31	11,8
Tr34A	472,00	11,18	24,9
Tr34B	472,00	11,79	21,6
Tr35A	486,00	3,59	6,9
Tr35B	486,00	3,31	6,4
Tr36A	500,00	1,87	4,4

Tr36B	500,00	1,86	4,7
Tr38A	528,00	0,22	1,9
Tr38B	528,00	0,43	2,8
Tr39A	542,00	10,86	2,8
Tr39B	542,00	0,90	2,7
Tr40A	556,00	0,37	1,4
Tr40B	556,00	0,40	1,0
Tr41A	570,00	0,13	0,2
Tr41B	570,00	0,24	0,6
DesAH24	330,00	3,98	7,4
Te24B	330,00	25,17	60,8
Ts	370,00	29,36	114,2
Tm	370,00	64,86	92,8
Gam	412,00	41,24	95,4
25NH	398,00	55,06	67,2
H28	384,00	27,79	45,4
H29	398,00	62,92	41,4
H30	412,00	66,68	117,0
H31S	426,00	55,76	135,2
H31R	426,00	34,24	60,9
H32S	440,00	33,72	113,1
H32R	440,00	24,78	51,8
H33S	454,00	18,98	57,1
H33R	454,00	11,42	39,4
H34S	468,00	9,62	29,8
H34R	468,00	6,36	19,6
H35S	482,00	6,72	19,5
H35R	482,00	57,92	13,6
H36S	496,00	1,21	4,4
H36R	496,00	0,55	1,7
28NSP	398,00	7,48	32,2
Dia27 S	372,00	14,95	31,2
Dia27 R	372,00	10,67	21,7
C27 $\alpha\alpha\alpha$ S	372,00	8,38	43,7
C27 $\alpha\beta\beta$ R	372,00	2,24	46,5
C27 $\alpha\beta\beta$ S	372,00	25,45	27,4
C27 $\alpha\alpha\alpha$ R	372,00	15,95	65,1
C28 $\alpha\alpha\alpha$ S	386,00	4,81	10,1
C28 $\alpha\beta\beta$ R	386,00	8,35	31,4
C28 $\alpha\beta\beta$ S	386,00	14,88	18,2
C28 $\alpha\alpha\alpha$ R	386,00	8,36	6,6
C29 $\alpha\alpha\alpha$ S	400,00	7,59	15,4
C29 $\alpha\beta\beta$ R	400,00	4,02	8,6
C29 $\alpha\beta\beta$ S	400,00	3,62	8,2

C29aaaR	400,00	1,50	5,4
C30aaaS	414,00	3,39	6,9
C30αββR	414,00	7,26	13,0
C30αββS	414,00	16,84	29,2
C30aaaR	414,00	1,24	3,2
TPP30	414,00	13,13	30,8
25,30BNH	384,00	4,10	44,8
25,28BNH	398,00	1,10	14,0
D30 S	412,00	15,54	4,7
D30 R	412,00	5,23	1,0
D31 S	426,00	4,02	6,2
D31 R	426,00	2,94	5,1
D32 S	440,00	2,75	0,5
D32 R	440,00	2,16	1,2
D33 S	454,00	0,51	1,4
D33 R	454,00	0,35	0,8
MH29	412,00	7,87	12,2
MH30	426,00	14,61	13,9
MH31S	440,00	4,84	5,8
MH31R	440,00	2,99	3,9
MH32S	454,00	2,50	2,6
MH32R	454,00	1,78	1,2
MH33S	468,00	2,19	1,5
MH33R	468,00	1,43	1,5
MH34S	482,00	0,29	0,6
MH34R	482,00	0,22	0,3
MH35S	496,00	0,23	0,2
MH35R	496,00	0,16	0,2
<i>n</i> -C11	156,00	0,16	0,9
<i>n</i> -C12	170,00	0,41	0,7
<i>n</i> -C13	184,00	0,21	0,7
<i>n</i> -C14	198,00	0,30	1,0
<i>n</i> -C15	212,00	18,45	0,4
<i>n</i> -C16	226,00	0,08	0,5
<i>n</i> -C17	240,00	0,14	0,4
Pr	268,00	0,20	0,3
<i>n</i> -C18	254,00	0,17	0,6
Ph	282,00	0,03	0,4
<i>n</i> -C19	268,00	0,22	0,9
<i>n</i> -C20	282,00	0,57	0,9
<i>n</i> -C21	296,00	0,41	0,8
<i>n</i> -C22	310,00	0,15	0,9
<i>n</i> -C23	324,00	1,03	5,5
<i>n</i> -C24	338,00	19,41	51,1

<i>n</i> -C25	352,00	96,91	144,8
<i>n</i> -C26	366,00	104,05	19,4
<i>n</i> -C27	380,00	60,27	1136,0
<i>n</i> -C28	394,00	101,97	57,2
<i>n</i> -C29	408,00	83,03	51,8
<i>n</i> -C30	422,00	51,17	62,5
<i>n</i> -C31	436,00	44,42	60,9
<i>n</i> -C32	450,00	22,21	92,6
<i>n</i> -C33	464,00	11,93	82,8
<i>n</i> -C34	478,00	6,53	72,7
<i>n</i> -C35	492,00	4,78	43,4
<i>n</i> -C36	506,00	4,23	23,6
<i>n</i> -C37	520,00	2,25	20,2
<i>n</i> -C38	534,00	3,18	4,4
<i>n</i> -C39	548,00	1,81	2,6
<i>n</i> -C40	562,00	1,55	2,9

Na fração dos compostos aromáticos, foram detectados e identificados uma série de compostos e seus isômeros tais como alquil-benzenos, fenantrenos e alquil-fenantrenos, pirenos e alquilpirenos, crisenos e alquil-crisenos, esteróides triaromáticos, esteróides triaromáticos metilados, compostos sulfurados como os benzonaftotiofenos, dentre outros que serão ilustrados a seguir.

A **Figura 18**, ilustra-se a presença dos alquil-naftalenos, onde foi encontrado o naftaleno e os C₁, C₂ e C₃ alquil-naftalenos e a **Figura 19** apresenta o espectro de massas do C₂ alquil-naftaleno exemplificando a identificação que é feita através do cromatograma obtido juntamente com o espectro de massas do composto.

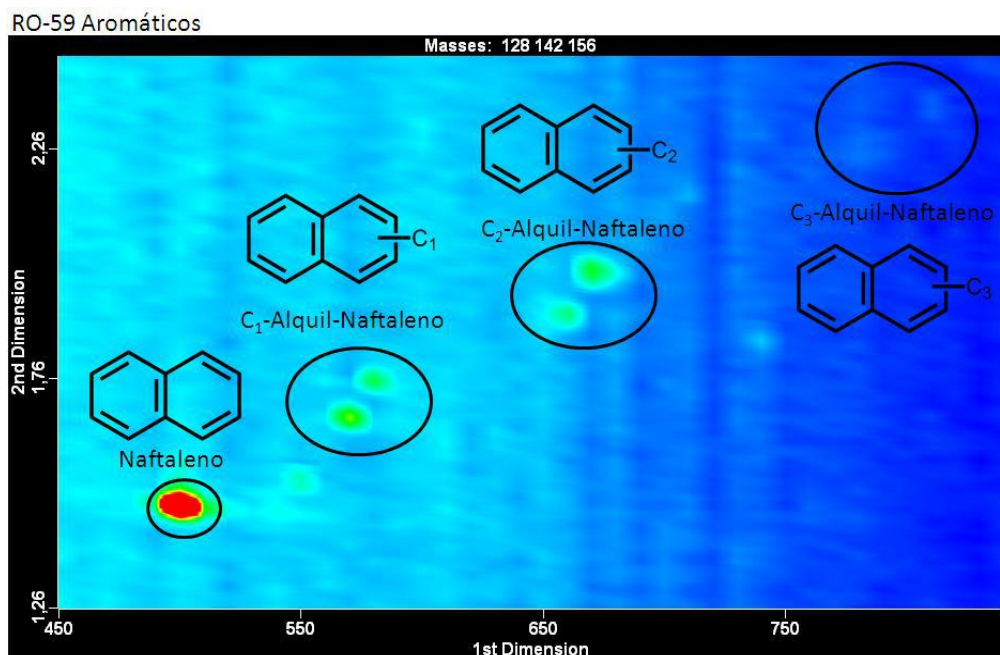


Figura 18. Região expandida do cromatograma dos íons m/z 128, 142, 156 e 170 dos compostos aromáticos da amostra RO-59, onde se observam os C₀ a C₃ alquil-naftalenos.

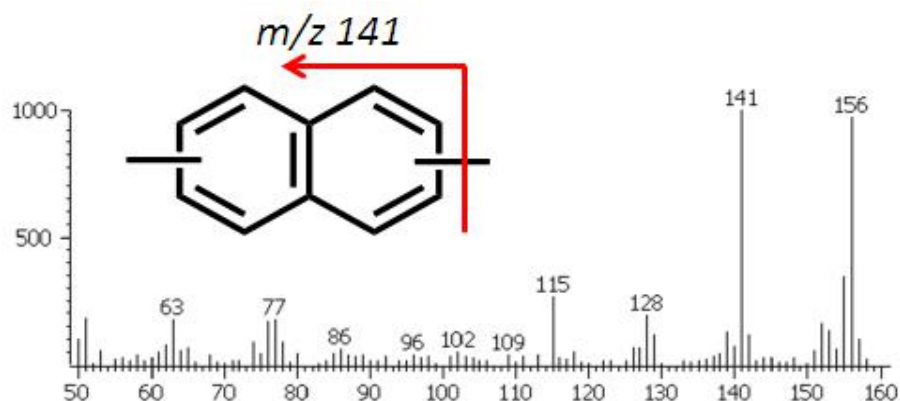


Figura 19. Espectro de massas do C₂ alquil-naftaleno.

Outra forma de visualizar o cromatograma é na forma 3D, onde é possível observar o tempo de retenção das primeira e segunda dimensões e a intensidade do pico de cada composto separado.

A técnica de CG×CG-EMTdV possibilita também resolver várias coeluições que ocorrem durante o procedimento de cromatografia convencional, um exemplo é a separação do C₄ alquil-fenantreno e o benzonaftotiofeno que possuem a mesma massa molecular.

Na **Figura 20** é possível observar a separação em 3D dos compostos C4 alquil-fenantrenos e dos benzonaftotiofenos e nas **Figuras 21 e 22** os espectros de massas de cada composto respectivamente.

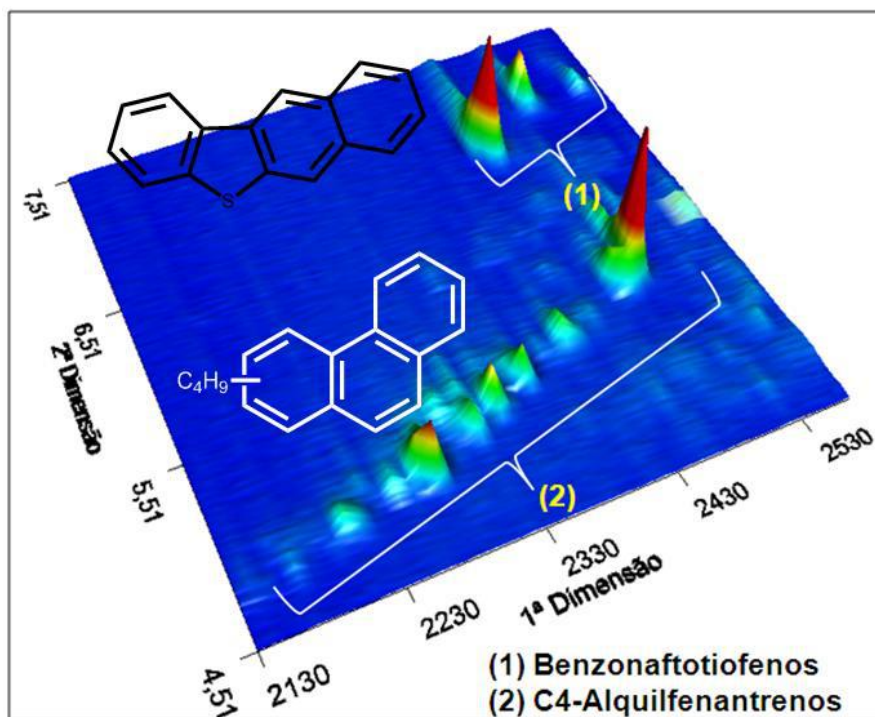


Figura 20. Cromatograma dos íons m/z 234 expandido em 3D mostrando a separação entre benzonaftotiofenos e C₄ alquil-fenantrenos de mesma massa molecular pela presença de uma segunda coluna de separação.

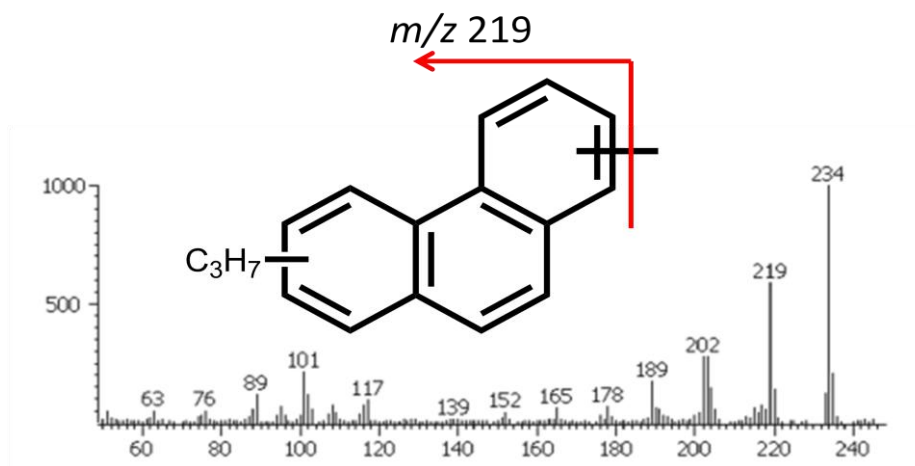


Figura 21. Espectro de massas de um dos isômeros do C₄ alquil-fenantreno.

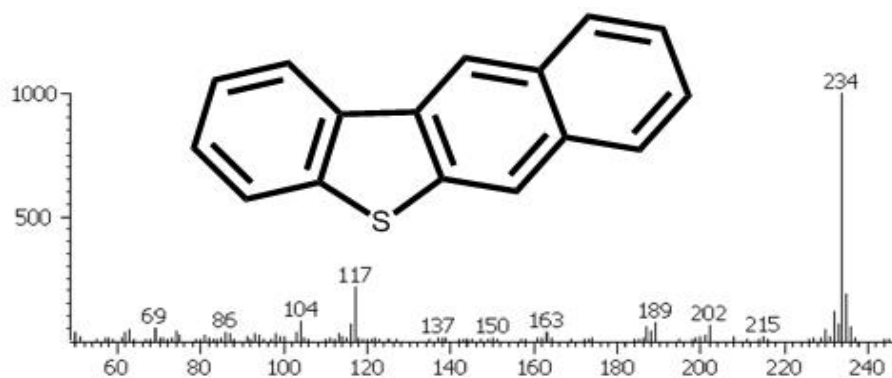


Figura 22. Espectro de massas do benzonaftotiofeno.

As coeluições resolvidas se seguem para a sequência de C₅ alquil-fenantrenos e C₁ alquil-benzonaftotiofenos com íon molecular m/z 248 e C₆ alquil-fenantreno com C₂ alquil-benzonaftotiofenos com íon molecular m/z 262. Para C₇ alquil-fenantreno e C₃ alquil-benzonaftotiofeno, apesar de possuírem o mesmo íon molecular m/z 276 não apresentam coeluição para a primeira coluna cromatográfica, o segundo composto aparece depois da eluição do primeiro. **Figura 27.**

A **Figura 23** apresenta a sequência dos alquil-benzonaftotiofenos encontrados, C₀ a C₃. As **Figuras 24, 25 e 26** correspondem aos espectros de massas dos C_n alquil-benzonaftotiofenos.

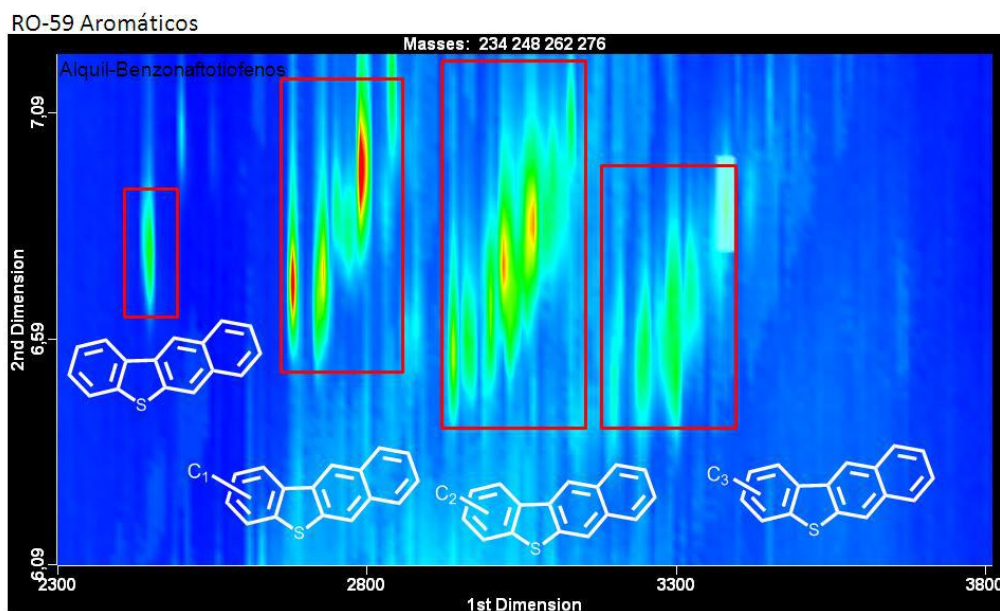


Figura 23. Cromatograma expandido dos íons m/z 234, 248, 262 e 276 apresentando o benzonaftotiofeno e os alquil-benzonaftotiofenos C₁ a C₃.

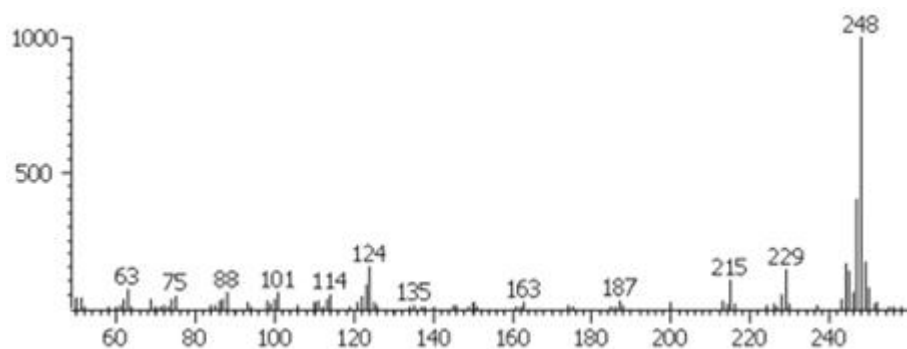


Figura 24. Espectro de massas de um dos isômeros do C₁ alquil-benzonafototiofenos.

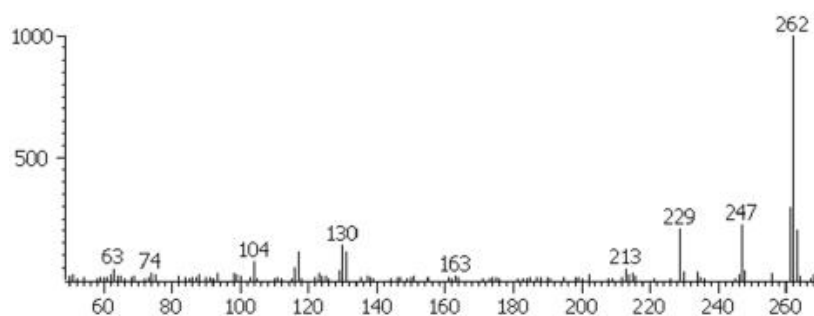


Figura 25. Espectro de massas de um dos isômeros do C₂ alquil-benzonafototiofenos.

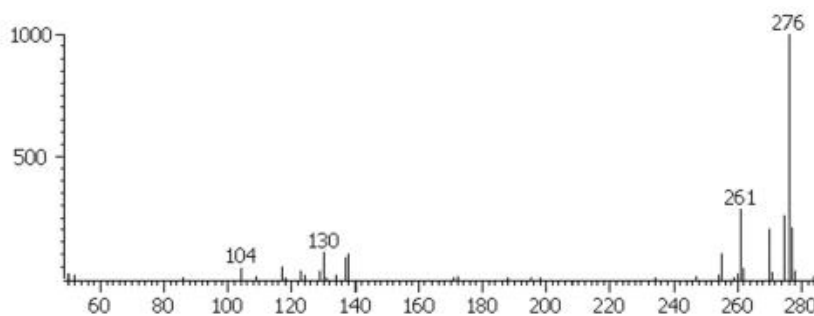


Figura 26. Espectro de massas de um dos isômeros do C₃ alquil-benzonafototiofenos.

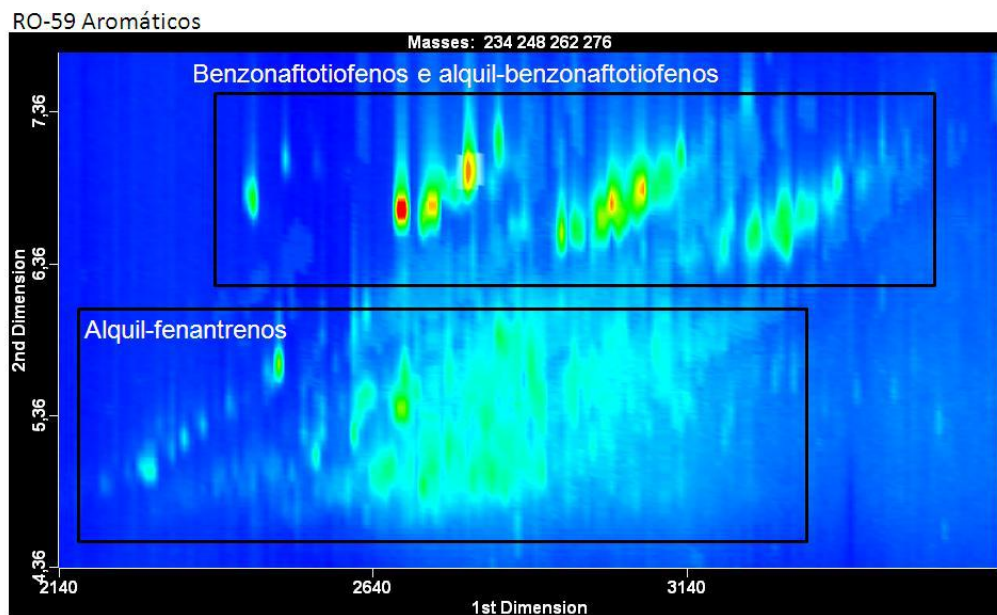


Figura 27. Cromatograma expandido dos íons m/z 234, 248, 262 e 276 mostrando a coeluição resolvida dos alquil-benzonaftotiofenos e os alquil-fenantrenos.

A visualização de um cromatograma pode também ter áreas específicas classificadas, onde os compostos são identificados e marcados de acordo com seus íons diagnósticos. Essa representação é chamada de diagrama de bolhas.

O cromatograma então é apresentado na forma em que as classes de compostos apresentam uma diferença na cor de identificação. Os alquil-crisenos são um exemplo. A **Figura 28** ilustra os C1 a C5 alquil-crisenos.

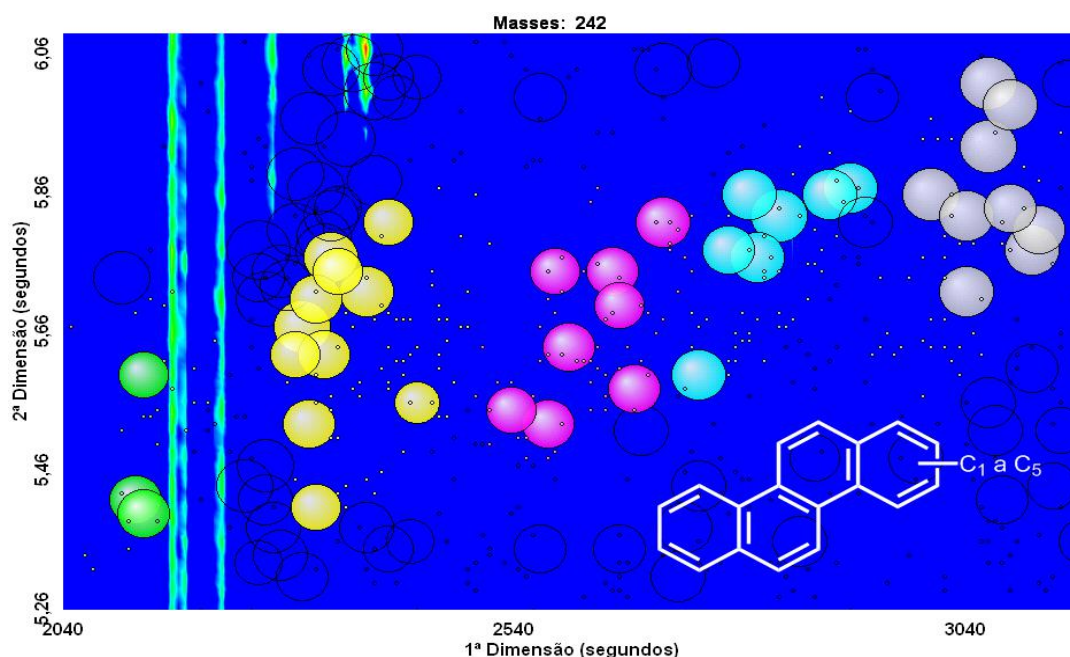


Figura 28. Cromatograma dos íon 242, 256, 270, 284 e 298 ilustrando os C₁, C₂, C₃, C₄ e C₅ alquil-crisenos.

Os crisenos possuem íons m/z 228 e os C_n alquil-crisenos encontrados respectivamente m/z 242, 256, 270, 284 e 298. A identificação foi feita através da comparação com os tempos de retenção da literatura e comparando os cromatogramas obtidos com os espectros de massas dos compostos. A **Figura 29** ilustra o espectro de massas de um C₂ alquil-criseno.

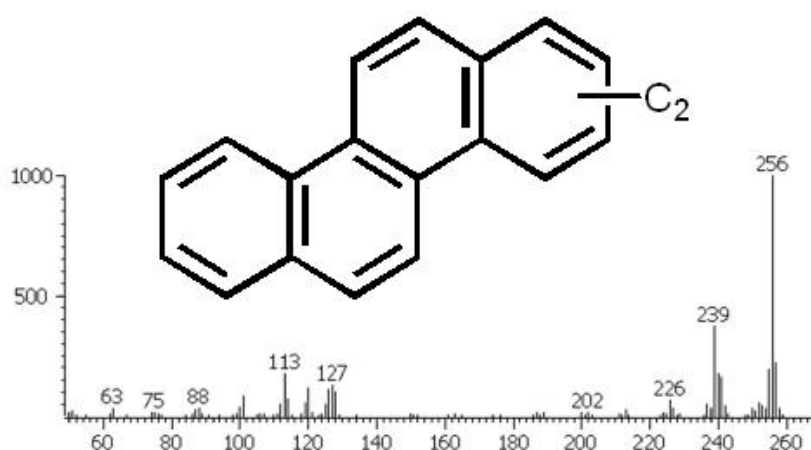


Figura 29. Espectro de massas de um dos isômeros do C₂ alquil-criseno.

As **Figuras 30 e 31** correspondem aos compostos esteroides triarômicos e aos metil-esteróides triarômicos que também puderam ser identificados pela técnica empregada.

Nas figuras é possível observar que a quebra para a geração dos íons moleculares m/z 231 e 245 ocorre da mesma forma, diferenciando apenas pela presença de uma metila nos metil-esteróides triarômicos fazendo com que tenham íons característicos diferentes e que eluam em diferentes tempos de retenção.

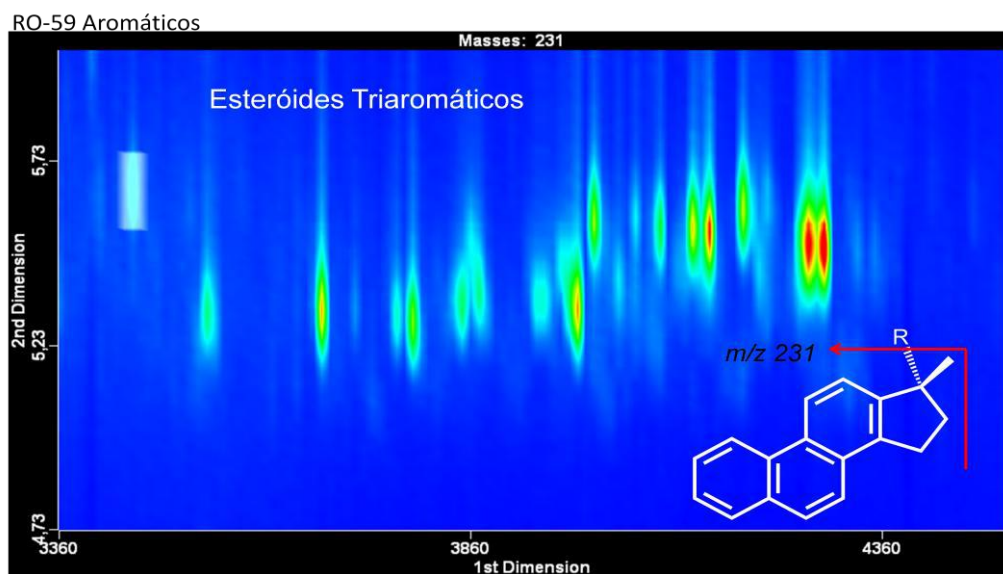


Figura 30. Cromatograma de massas do íon m/z 231 correspondente aos esteroides triarômicos.

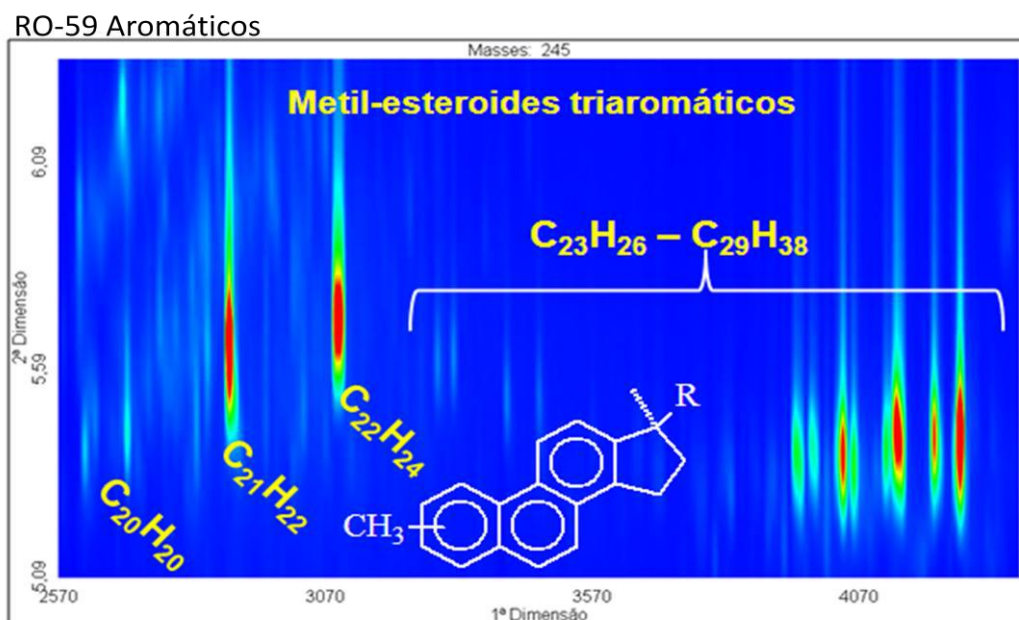


Figura 31. Cromatograma de massas do íon m/z 245, onde são observados os metil-esteróides triarômicos detectados do C_{20} ao C_{29} .

Um bom exemplo para ilustração do cromatograma em 3D é representado pela **Figura 32** que apresenta a separação entre os alquil-pirenos e os metil-esteróides triaromáticos.

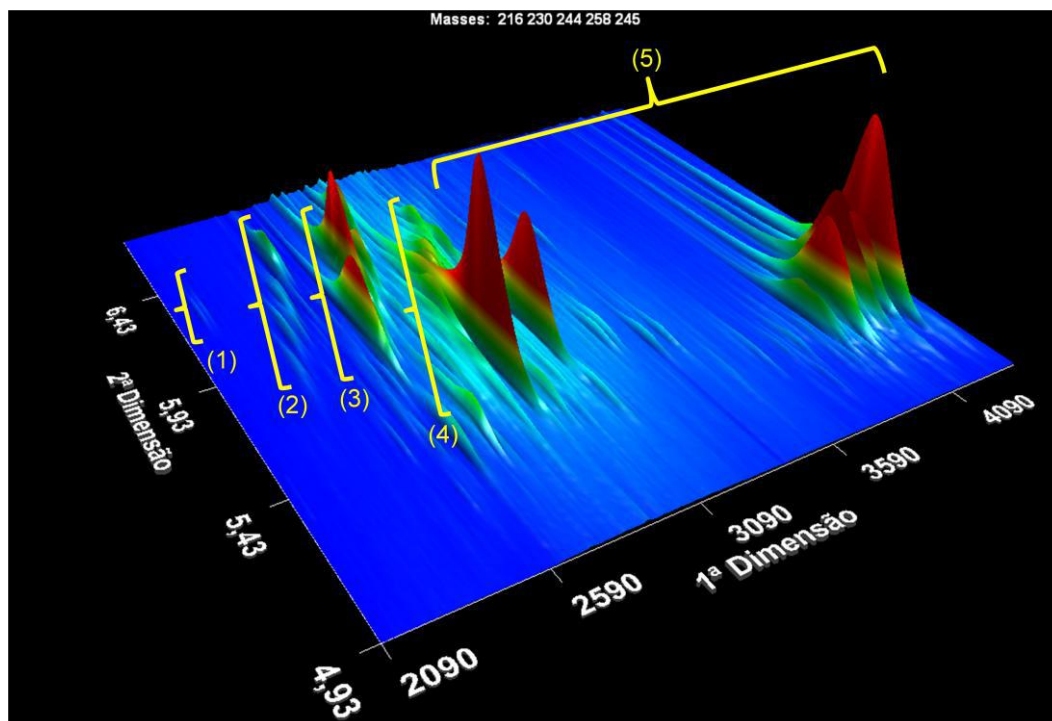


Figura 32. Cromatograma em 3D dos íons 216, 230, 244, 258 e 245 onde é possível notar a separação dos alquil-pirenos e dos metil-esteróides triaromáticos. (1) C₁ alquil-pirenos; (2) C₂ alquil-pirenos; (3) C₃ alquil-pirenos; (4) C₄ alquil-pirenos; (5) metil-esteróides triaromáticos.

Os compostos apresentados e os demais compostos identificados estão presentes na tabela 4 onde se observam os nomes dos compostos, as massas moleculares e as concentrações das amostras AL-35 e RO-59 em ng/mg.

Tabela 4. Quantificação das substâncias nas amostras AL-35 e RO-59 com os nomes dos compostos identificados, as massas moleculares e as concentrações (ng/mg).

Composto	MM	AL-35 (ng/mg)	RO-59 (ng/mg)
C3-Alquilbenzenos	120	21,39	15,6
C4-Alquilbenzenos	134	21,36	9,4
C5-Alquilbenzenos	148	3,60	0,0
Naftaleno	128	26,18	9,6
C1-Alquilnaftalenos	142	21,85	5,2
C2-Alquilnaftalenos	156	17,61	2,7
C3-Alquilnaftalenos	170	9,59	0,0

Fenantreno	178	9,36	0,8
C3-Alquilfenantreno	220	360,58	175,9
C4-Alquilfenantreno	234	964,18	535,5
C5-Alquilfenantreno	248	1012,23	6300,6
C6-Alquilfenantreno	262	757,45	496,0
C7-Alquilfenantreno	276	424,96	94,3
Pireno	202	4,01	0,0
C1-Alquilpirenos	216	354,95	69,5
C2-Alquilpirenos	230	2689,91	1919,7
C3-Alquilpirenos	244	6176,77	11062,3
C4-Alquilpirenos	258	4360,42	12970,4
C5-Alquilpirenos	272	862,35	3173,3
C6-Alquilpirenos	286	51,57	92,0
C7-Alquilpirenos	300	5,87	55,7
C8-Alquilpirenos	314	0,00	14,9
Benzo[a]antraceno	228	94,30	162,6
Criseno	228	1992,90	4737,5
C1-Alquilcrisenos	242	4148,15	11487,0
C2-Alquilcrisenos	256	5062,15	15965,0
C3-Alquilcrisenos	270	2611,40	14339,7
C4-Alquilcrisenos	284	398,82	2323,9
C5-Alquilcrisenos	298	34,37	307,8
Benzo[k]fluoranteno	252	92,96	369,9
Benzo[a]pireno	252	418,91	1419,8
C1-Alquilbenzo[a]pirenos	266	817,16	3121,2
C2-Alquilbenzo[a]pirenos	280	384,52	1906,1
C3-Alquilbenzo[a]pirenos	294	153,47	920,3
C4-Alquilbenzo[a]pirenos	308	10,36	377,2
C5-Alquilbenzo[a]pirenos	322	26,74	38,9
Dibenzo[a,h]antraceno	278	19,07	91,3
C1-Alquildibenzo[a,h]antracenos	292	9,57	226,3
C2-Alquildibenzo[a,h]antracenos	306	6,59	2,3
C3-Alquildibenzo[a,h]antracenos	320	0,00	68,7
Benzo[g,h,i]perileno	276	25,97	103,8
C1-Alquilbenzo[g,h,i]perilenos	290	14,51	73,7
C2-Alquilbenzo[g,h,i]perilenos	304	3,21	38,7
Benzonaftiotiofeno	234	345,77	181,7
C1-Alquilbenzonaftotiofenos	248	1279,27	5,2
C2-Alquilbenzonaftotiofenos	262	981,91	1310,9
C3-Alquilbenzonaftotiofenos	276	330,26	624,9
Trimetiltetraidrocrisenos	274	601,47	472,8
Tetrametiltetraidrocrisenos	288	21,68	75,3

Metiltetraromáticos	296	79,00	430,3
Etiltetraromáticos	310	27,56	102,8
Isopropiltetraromáticos	324	19,14	39,5
<i>Esteroides Triaromáticos</i>			
TrA19	246	1917,44	1549,8
TrA20	260	837,90	835,2
TrA21	274	234,14	306,6
TrA22	288	29,80	24,4
TrA23	302	2,84	2,5
TrA24	316	80,02	18,8
TrA25	330	281,93	63,3
TrA26	344	61,22	44,2
TrA27	358	77,60	4,4
TrA28	372	2,90	56,7
<i>Esteroides Metiltriaromáticos</i>			
Metil-TrA20	260	350,66	582,4
Metil-TrA21	274	1070,74	4422,2
Metil-TrA22	288	600,65	2027,0
Metil-TrA23	302	35,01	1,7
Metil-TrA24	316	17,36	0,3
Metil-TrA25	330	23,24	145,5
Metil-TrA26	344	430,49	1,3
Metil-TrA27	358	319,46	51,6
Metil-TrA28	372	21,24	39,9
Metil-TrA29	386	2389,57	2,3

As **Figuras 33 e 34** comparam as frações de amostras de acordo com as concentrações dos principais compostos encontrados.

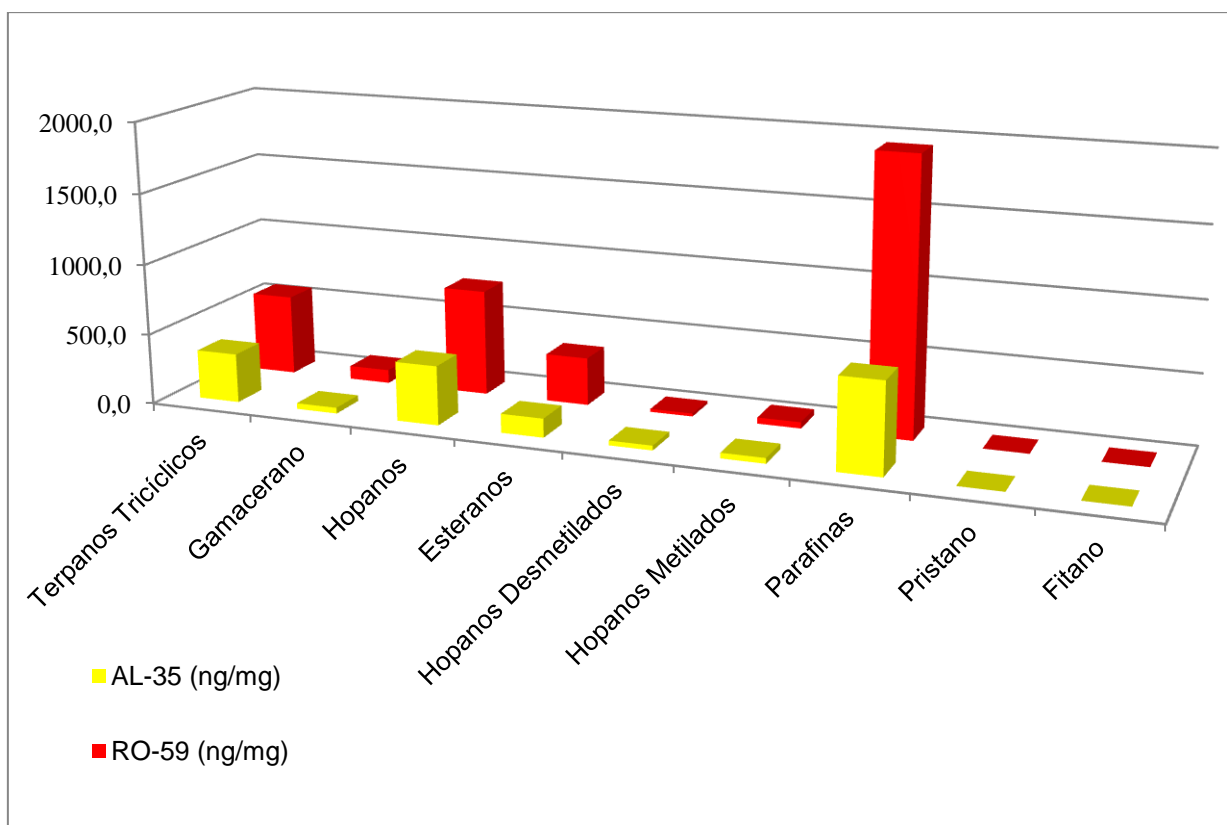


Figura 33. Comparação da concentração dos principais compostos da fração dos hidrocarbonetos saturados de cada amostra analisada.

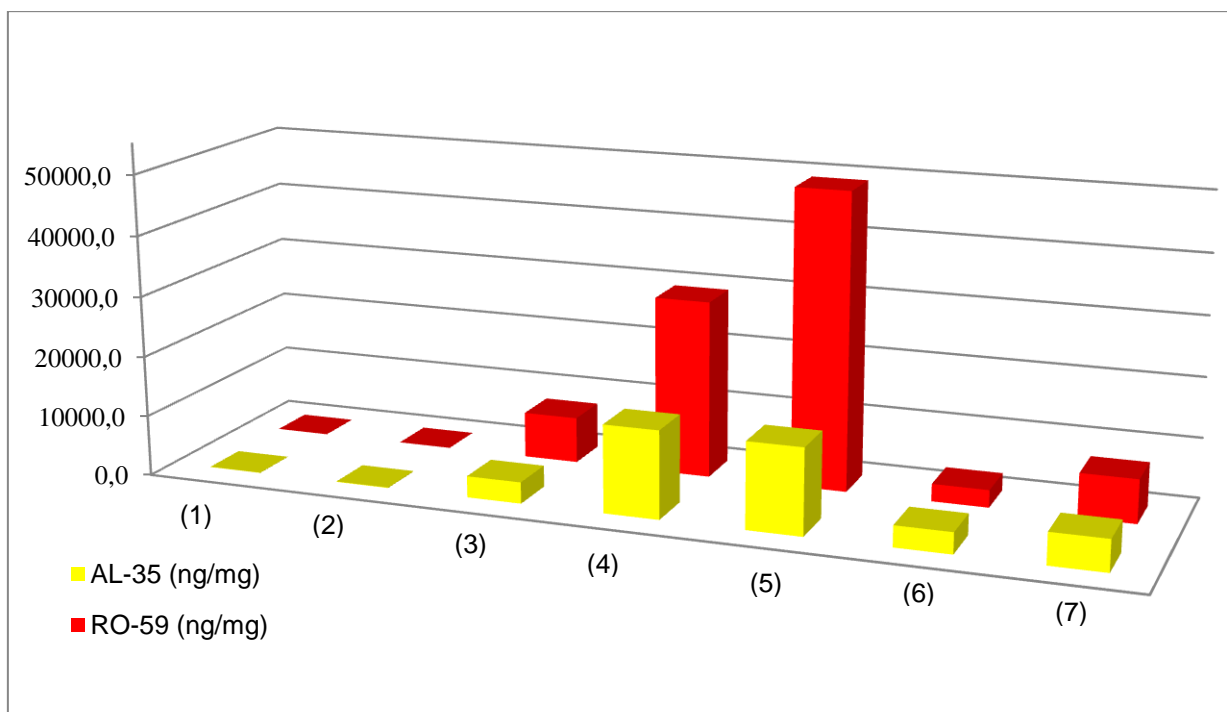


Figura 34. Comparação da concentração dos principais compostos da fração dos hidrocarbonetos saturados de cada amostra analisada. (1) Benzenos; (2) Naftalenos; (3) Fenantrenos; (4) Pirenos; (5) Crisenos; (6) Esteróides Triaromáticos e (7) Esteróides MetilTriaromáticos.

4. CONCLUSÃO

Com a técnica de CG×CG-EMTdV empregada, foi possível realizar a separação dos compostos dos gasóleos ultra-pesados e devido a esta separação, foi realizado com êxito a identificação de cada composto individual ou das classes de compostos aliando-se os resultados dos cromatogramas com os espectros de massas obtidos.

Através da técnica em questão, foi realizada uma separação com maior sensibilidade, evitando as coeluições que poderiam ocorrer se utilizasse a cromatografia convencional com apenas uma coluna de separação cromatográfica, como é possível observar nos resultados apresentados.

Da padronização interna realizada, resultou a obtenção das concentrações dos compostos individuais e se pôde verificar que ainda existem hidrocarbonetos saturados e compostos aromáticos a serem aproveitados, mesmo que alguns em pequenas concentrações.

Levando em conta as propriedades da técnica observadas e os resultados obtidos, pode-se dizer que a CG×CG-EMTdV é uma poderosa ferramenta de análise de compostos individuais em misturas complexas e é fundamental sua utilização para o estudo individual dos compostos de petróleo e gasóleos ultra-pesados.

5. REFERÊNCIAS

ADAHCHOUR, M.; BEENS, J.; VREULS, R.J.J.; BRINKMAN U.A.Th.; Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC). II. Modulation and detection. **Trends in Analytical Chemistry** 25, 540-553, 2006.

ÁVILA, B. M. F. **Caracterização química de gasóleos ultra pesados por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo**. 2010. Dissertação (Mestrado) – IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

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

BERTSCH, W.; Two-dimensional gas chromatography. Concepts, instrumentation, and applications - Part 1: Fundamentals, conventional two-dimensional gas chromatography, selected applications; **Journal High Resolution Chromatography**; 1999, 22, 647.

CARDOSO, J. N.; AQUINO NETO, F. R.; Testes de avaliação de colunas capilares para cromatografia com fase gasosa de alta resolução; **Química Nova** 9, 58-63, 1986.

DALLÜGE, J.; BEENS, J.; BRINKMAN, U. A. Th.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool. **Journal of Chromatography A** 1000, 69-108, 2003.

LUI, Z.; PHILLIPS, J. B.; Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography using an On-Column Thermal Modulator Interface; **Journal of Chromatography Science**; 1991, 29, 227.

PEDROSO, M. P.; GODOY, L. A. F.; FIDÉLLIS, C. H. V.; FERREIRA, E. L.; POPPI, R. J.; AUGUSTO, F.; Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG×CG). **Química Nova** 32, 421 – 430, 2002.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M.; **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**. 2ª Ed., Vol. 1, Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 1155p.

PHILLIPS, J. B.; BEENS, J.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions; **Journal of Chromatography A**; 1999, 856, 331.

PHILP, R.P.; **Fossil fuel biomarkers: Methods in Geochemistry and Geophysics**. Vol. 23. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1985. 294p.

SIMMONS, M. C.; SNYDER, L. R.; Two-Stage Gas-Liquid Chromatography; **Analytical Chemistry**; 1958, 30, 32.

SPEIGHT, J.G.; **The chemistry and technology of petroleum**. 4ª Ed., Boca Raton: CRC Press, 2006. 945p.

SZKLO, A. S.; **Fundamentos do Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005. 208p.

VENDEUVRE, C.; BERTONCINI, F.; ESPINAT, D.; THIÉBAUT, D.; HENNION, M-C.; Multidimensional gas chromatography for the detailed PIONA analysis of heavy naphtha: hyphenation of an olefin trap to comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A** 1090, 116-125, 2005.

von MÜHLEN, C.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E.B.; MARRIOTT, P.J.; Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC). **Química Nova** 29, 765-775, 2006.

6. ANEXOS

Anexo1 – Tabela dos hidrocarbonetos saturados encontrados e suas siglas, seguido das massas moleculares.

Composto	Sigla	MM(g/mol)
Terpano tricíclico C23	Tr23	318
Terpano tricíclico C24	Tr24	332
Terpano tricíclico C25	Tr25	346
Terpano tricíclico C26 A	Tr26	360
Terpano tricíclico C26 B	Tr26	360
Terpano tricíclico C27 A	Tr27	374
Terpano tricíclico C27 B	Tr27	374
Terpano tricíclico C28 A	Tr28	388
Terpano tricíclico C28 B	Tr28	388
Terpano tricíclico C29 A	Tr29	402
Terpano tricíclico C29 B	Tr29	402
Terpano tricíclico C30 A	Tr30	416
Terpano tricíclico C30 B	Tr30	416
Terpano tricíclico C31 A	Tr31	430
Terpano tricíclico C31 B	Tr31	430
Terpano tricíclico C33 A	Tr33	458
Terpano tricíclico C33 B	Tr33	458
Terpano tricíclico C34 A	Tr34	472
Terpano tricíclico C34 B	Tr34	472
Terpano tricíclico C35 A	Tr35	486
Terpano tricíclico C35 B	Tr35	486
Terpano tricíclico C36 A	Tr36	500
Terpano tricíclico C36 B	Tr36	500
Terpano tricíclico C38 A	Tr38	528
Terpano tricíclico C38 B	Tr38	528
Terpano tricíclico C39 A	Tr39	542
Terpano tricíclico C39 B	Tr39	542
Terpano tricíclico C40 A	Tr40	556
Terpano tricíclico C40 B	Tr40	556
Terpano tricíclico C41 A	Tr41	570
Terpano tricíclico C41 B	Tr41	570
C24 des-A-10□(H)17□(H)21□(H)-hopano	DesAH24	330
Terpano Tetracíclico C24B	Te24B	330
18□(H),21□(H)-22,29,30-trisnorhopano	Ts	370
17□(H),21□(H)-22,29,30-trisnorhopano	Tm	370
Gamacerano	Gam	412

17 α (H),21 β (H)-25-norhopano	25NH	398
17 α (H),18 α (H),21 β (H)-28,30-bisnorhopano	H28	384
17 α (H),21 β (H)-30-norhopano	H29	398
17 α (H),21 β (H)-hopano	H30	412
22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopano	H31S	426
22R-17 α (H),21 β (H)-30-homohopano	H31R	426
22S-17 $\acute{\alpha}$ (H),21 $\acute{\alpha}$ (H)-30,31-bishomohopano	H32S	440
22R-17 $\acute{\alpha}$ (H),21 $\acute{\alpha}$ (H)-30,31-bishomohopano	H32R	440
22S-17 $\acute{\alpha}$ (H),21 $\acute{\alpha}$ (H)-30,31,32-trishomohopano	H33S	454
22R-17 $\acute{\alpha}$ (H),21 $\acute{\alpha}$ (H)-30,31,32-trishomohopano	H33R	454
22S-17 $\acute{\alpha}$ (H),21 $\acute{\alpha}$ (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopano	H34S	468
22R-17 $\acute{\alpha}$ (H),21 $\acute{\alpha}$ (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopano	H34R	468
22S-17 $\acute{\alpha}$ (H),21 $\acute{\alpha}$ (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopano	H35S	482
22R-17 $\acute{\alpha}$ (H),21 $\acute{\alpha}$ (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopano	H35R	482
22S-17 $\acute{\alpha}$ (H),21 $\acute{\alpha}$ (H)-30,31,32,33,34,35-pentakishomohopano	H36S	496
22R-17 $\acute{\alpha}$ (H),21 $\acute{\alpha}$ (H)-30,31,32,33,34,35-pentakishomohopano	H36R	496
17 β (H),18 α (H)-28-norspergulano	28NSP	398
13 \square (H), 17 \square (H)-Diacolestano 20 S	Dia27 S	372
13 \square (H), 17 \square (H)-Diacolestano 20 R	Dia27 R	372
5 α ,14 α ,17 α (H)-Colestano 20S (C27 Esterano)	C27 $\alpha\alpha\alpha$ S	372
5 α ,14 β ,17 β (H)-Colestano 20R (C27 Esterano)	C27 $\alpha\beta\beta$ R	372
5 α ,14 β ,17 β (H)-Colestano 20S (C27 Esterano)	C27 $\alpha\beta\beta$ S	372
5 α ,14 α ,17 α (H)-Colestano 20R (C27 Esterano)	C27 $\alpha\alpha\alpha$ R	372
5 α ,14 α ,17 α (H)-Ergostano 20S (C28 Esterano)	C28 $\alpha\alpha\alpha$ S	386
5 α ,14 β ,17 β (H)-Ergostano 20R (C28 Esterano)	C28 $\alpha\beta\beta$ R	386
5 α ,14 β ,17 β (H)-Ergostano 20S (C28 Esterano)	C28 $\alpha\beta\beta$ S	386
5 α ,14 α ,17 α (H)-Ergostano 20R (C28 Esterano)	C28 $\alpha\alpha\alpha$ R	386
5 α ,14 α ,17 α (H)-Estigmastano 20S (C29 Esterano)	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S	400
5 α ,14 β ,17 β (H)-Estigmastano 20R (C29 Esterano)	C29 $\alpha\beta\beta$ R	400
5 α ,14 β ,17 β (H)-Estigmastano 20S (C29 Esterano)	C29 $\alpha\beta\beta$ S	400
5 α ,14 α ,17 α (H)-Estigmastano 20R (C29 Esterano)	C29 $\alpha\alpha\alpha$ R	400
5 α ,14 α ,17 α (H)-24-n-Propilcolestano 20S	C30 $\alpha\alpha\alpha$ S	414
5 α ,14 β ,17 β (H)-24-n-Propilcolestano 20R	C30 $\alpha\beta\beta$ R	414
5 α ,14 β ,17 β (H)-24-n-Propilcolestano 20S	C30 $\alpha\beta\beta$ S	414
5 α ,14 α ,17 α (H)-24-n-Propilcolestano 20R	C30 $\alpha\alpha\alpha$ R	414
C30 terpano poliprenóide	TPP30	414
17 α (H),18 α (H),21 β (H)-25,30-bisnorhopano	25,30BNH	384
17 α (H),18 α (H),21 β (H)-25,28-bisnorhopano	25,28BNH	398
22S-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30-homohopano	D30 S	412
22R-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30-homohopano	D30 R	412
22S-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30,31-bishomohopano	D31 S	426
22R-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30,31-bishomohopano	D31 R	426
22S-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30,31,32-trishomohopano	D32 S	440
22R-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30,31,32-trishomohopano	D32 R	440

22S-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30,31,32,33-tetrakishomohopano	D33 S	454
22R-17 α (H),21 β (H)-25-nor-30,31,32,33-tetrakishomohopano	D33 R	454
C30 2 α -methyl-17 α (H),21 β (H)-30-norhopano	MH29	412
C31 2 α -methyl-17 α (H),21 β (H)-hopano	MH30	426
C32 2 α -methyl-22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopano	MH31S	440
C32 2 α -methyl-22R-17 α (H),21 β (H)-30-homohopano	MH31R	440
C33 2 α -methyl 22S-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopano	MH32S	454
C33 2 α -methyl 22R-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopano	MH32R	454
C34 2 α -methyl-22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopano	MH33S	468
C34 2 α -methyl-22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopano	MH33R	468
C35 2 α -methyl-22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33- Tetrakishomohopano	MH34S	482
C35 2 α -methyl-22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33- Tetrakishomohopano	MH34R	482
C36 2 α -methyl-22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34- Pentakishomohopano	MH35S	496
C36 2 α -methyl-22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34- Pentakishomohopano	MH35R	496
Undecano	C11	156
Dodecano	C12	170
Tridecano	C13	184
Tetradecano	C14	198
Pentadecano	C15	212
Hexadecano	C16	226
Heptadecano	C17	240
Pristano	Pr	268
Octadecano	C18	254
Fitano	Ph	282
Nonadecano	C19	268
Icosano	C20	282
Henicosano	C21	296
Docosano	C22	310
Tricosano	C23	324
Tetracosano	C24	338
Pentacosano	C25	352
Hexacosano	C26	366
Heptacosano	C27	380
Octacosano	C28	394
Nonacosano	C29	408
Triacontano	C30	422
Hentriacontano	C31	436
Dotriacontano	C32	450
Tritriacontano	C33	464
Tetratriacontano	C34	478
Pentatriacontano	C35	492
Hexatriacontano	C36	506
Heptatriacontano	C37	520
Octatriacontano	C38	534

Nonatriaconano	C39	548
Quadricontano	C40	562

Anexo2 – Tempos de retenção nas primeira e segunda colunas dos compostos identificados na fração dos hidrocarbonetos saturados; sendo das amostras AL-35 e RO-59 respectivamente.

Sigla	tR 1D	tR 2D	tR 1D	tR 2D
Tr23	2124	2,78	2130	2,76
Tr24	2244	2,78	2250	2,77
Tr25	2496	2,88	2502	2,87
Tr26	2682	2,93	2688	2,91
Tr26	2694	2,91	2700	2,92
Tr27	2886	2,94	2898	2,95
Tr27	2916	2,92	2922	2,96
Tr28	3102	2,99	3108	3
Tr28	3126	2,98	3138	2,99
Tr29	3216	2,97	3228	2,99
Tr29	3252	2,97	3264	2,97
Tr30	3444	3,04	3456	3,05
Tr30	3480	3,03	3492	3,05
Tr31	3612	3,02	3624	3,02
Tr31	3648	3,01	3660	3,02
Tr33	3960	3,03	3972	3,02
Tr33	4002	3,02	4008	3,03
Tr34	4062	3,00	4068	3,01
Tr34	4104	2,99	4110	3,01
Tr35	4254	3,04	4260	3,04
Tr35	4296	3,03	4302	3,03
Tr36	4392	3,03	4398	3,03
Tr36	4440	3,02	4446	3,03
Tr38	4692	3,07	4704	3,05
Tr38	4746	3,05	4746	3,04
Tr39	4782	3,04	4788	3,03
Tr39	4830	3,03	4836	3,02
Tr40	4962	3,07	4968	3,07
Tr40	5004	3,08	5010	3,06
Tr41	5082	3,08	5088	3,06
Tr41	5118	3,09	5124	3,06
DesAH24	2424	3,12	2424	3,1
Te24B	2670	3,57	2670	3,58
Ts	3348	3,90	3360	3,89
Tm	3426	4,10	3432	4,09
Gam	4068	4,24	4074	4,25

25NH	3630	3,61	3636	3,6
H28	3606	3,82	3612	3,85
H29	3684	3,94	3684	3,84
H30	3840	3,98	3858	3,93
H31S	4014	3,87	4026	3,89
H31R	4038	3,86	4044	3,88
H32S	4158	3,78	4164	3,83
H32R	4188	3,77	4194	3,82
H33S	4314	3,76	4326	3,77
H33R	4356	3,76	4362	3,76
H34S	4488	3,75	4488	3,77
H34R	4536	3,75	4542	3,76
H35S	4650	3,78	4656	3,78
H35R	4710	3,77	4716	3,77
H36S	4818	3,77	4824	3,76
H36R	4884	3,78	4890	3,75
28NSP	3750	3,80	3786	3,92
Dia27 S	2892	3,08	2898	3,06
Dia27 R	2964	3,03	2970	3,04
C27 $\alpha\alpha\alpha$ S	3210	3,18	3222	3,2
C27 $\alpha\beta\beta$ R	3228	3,36	3240	3,24
C27 $\alpha\beta\beta$ S	3246	3,23	3258	3,24
C27 $\alpha\alpha\alpha$ R	3294	3,23	3306	3,25
C28 $\alpha\alpha\alpha$ S	3396	3,23	3414	3,28
C28 $\alpha\beta\beta$ R	3432	3,27	3444	3,28
C28 $\alpha\beta\beta$ S	3450	3,27	3456	3,29
C28 $\alpha\alpha\alpha$ R	3468	3,22	3474	3,24
C29 $\alpha\alpha\alpha$ S	3558	3,25	3570	3,26
C29 $\alpha\beta\beta$ R	3588	3,29	3590	3,28
C29 $\alpha\beta\beta$ S	3606	3,28	3616	3,29
C29 $\alpha\alpha\alpha$ R	3630	3,29	3640	3,28
C30 $\alpha\alpha\alpha$ S	3672	3,27	3680	3,26
C30 $\alpha\beta\beta$ R	3726	3,24	3738	3,25
C30 $\alpha\beta\beta$ S	3738	3,24	3750	3,25
C30 $\alpha\alpha\alpha$ R	3816	3,20	3825	3,21
TPP30	3762	3,43	3768	3,44
25,30BNH	3468	3,61	3480	3,59
25,28BNH	3558	3,68	3570	3,66
D30 S	3810	3,58	3258	3,35
D30 R	3834	3,60	3858	3,55
D31 S	3954	3,52	3960	3,5
D31 R	3984	3,52	3996	3,49
D32 S	4116	3,52	4122	3,55
D32 R	4158	3,55	4170	3,54

D33 S	4296	3,50	4302	3,5
D33 R	4320	3,53	4350	3,52
MH29	3696	3,62	3708	3,63
MH30	3846	3,62	3858	3,66
MH31S	4020	3,61	4032	3,56
MH31R	4044	3,59	4056	3,55
MH32S	4158	3,55	4164	3,59
MH32R	4188	3,54	4200	3,51
MH33S	4320	3,53	4326	3,53
MH33R	4362	3,51	4368	3,51
MH34S	4482	3,54	4488	3,54
MH34R	4536	3,54	4542	3,53
MH35S	4650	3,55	4656	3,55
MH35R	4710	3,54	4716	3,54
C11	372	1,00	390	1,01
C12	444	1,08	444	1,07
C13	516	1,15	498	1,14
C14	564	1,22	570	1,21
C15	654	1,26	654	1,3
C16	762	1,41	762	1,4
C17	894	1,51	894	1,51
Pr	912	1,45	918	1,43
C18	1056	1,62	1056	1,61
Ph	1074	1,57	1074	1,57
C19	1236	1,72	1242	1,71
C20	1440	1,80	1446	1,79
C21	1656	1,88	1662	1,87
C22	1878	1,93	1884	1,93
C23	2112	1,99	2112	2
C24	2340	2,12	2340	2,14
C25	2562	2,21	2568	2,26
C26	2784	2,27	2796	2,42
C27	2994	2,26	3006	2,39
C28	3198	2,33	3204	2,37
C29	3396	2,32	3402	2,45
C30	3582	2,35	3594	2,47
C31	3762	2,36	3774	2,49
C32	3936	2,35	3948	2,45
C33	4110	2,35	4116	2,45
C34	4272	2,37	4284	2,41
C35	4434	2,38	4440	2,42
C36	4596	2,39	4602	2,41
C37	4752	2,39	4752	2,43
C38	4896	2,43	4896	2,45

C39	5046	2,44	5052	2,45
C40	5184	2,46	5190	2,47

Anexo3 - Tempos de retenção nas primeira e segunda colunas dos compostos identificados na fração dos compostos aromáticos; sendo das amostras AL-35 e RO-59 respectivamente.

Composto	tR 1D	tR 2D	tR 1D	tR 2D
<i>Alquilbenzenos</i>				
C3-Alquilbenzenos	370	1,060	370	1,050
	380	1,070	380	1,060
	390	1,090	390	1,080
			400	1,100
			410	1,130
C4-Alquilbenzenos	400	1,100	420	1,130
	410	1,140	430	1,160
	420	1,140	450	1,210
	430	1,170	470	1,250
	440	1,200		
	450	1,210		
	470	1,270		
C5-Alquilbenzenos	460	1,210	nd	nd
	470	1,230		
	480	1,260		
	490	1,290		
	500	1,310		
<i>Naftalenos</i>				
Naftaleno	490	1,480	490	1,477
	500	1,470	500	1,470
	510	1,470	510	1,471
C1-Alquilnaftalenos	570	1,660	570	1,660
	580	1,750	580	1,740
	590	1,740		
C2-Alquilnaftalenos	650	1,900	670	1,980
	660	1,890		
	670	1,980		
	680	1,980		
	710	2,150		
C3-Alquilnaftalenos	770	2,280	nd	nd
	780	2,250		
	790	2,250		
	800	2,360		
	810	2,330		

	830	2,430		
Fenantrenos				
Fenantreno	1170	4,110	1180	4,076
	1180	4,070		
	1190	4,051		
C3-Alquilfenantreno	1910	4,780	1940	4,790
	1920	4,760	1980	4,915
	1930	4,800	2010	4,955
	1940	4,820	2050	5,100
	1960	4,940	2120	5,390
	1970	4,980	2130	5,313
	1980	4,950	2140	5,300
	1990	5,060		
	2000	5,020		
	2020	5,090		
	2030	5,170		
	2040	5,170		
	2050	5,221		
	2060	5,200		
	2080	5,320		
	2110	5,470		
	2120	5,369		
	2130	5,345		
C4-Alquilfenantreno	2070	4,860	2210	4,870
	2080	4,850	2220	4,890
	2100	4,850	2250	4,980
	2110	4,850	2270	5,010
	2120	4,820	2280	4,950
	2130	4,850	2310	5,120
	2140	4,790	2320	5,090
	2160	4,860	2340	5,190
	2170	4,920	2350	5,160
	2180	4,930	2360	5,300
	2190	4,870	2370	5,260
	2200	4,960	2410	5,400
	2210	4,910	2430	5,440
	2220	5,050	2440	5,450
	2230	5,030	2490	5,650
	2240	5,030		
	2250	5,010		
	2260	5,063		
	2270	5,050		

	2290	5,020		
	2310	5,180		
	2320	5,200		
	2330	5,260		
	2340	5,210		
	2360	5,350		
	2380	5,470		
	2390	5,420		
	2400	5,460		
	2410	5,440		
	2420	5,500		
	2430	5,530		
	2470	5,650		
	2480	5,730		
C5-Alquilfenantreno	2200	4,660	2420	4,980
	2240	4,810	2450	4,870
	2250	4,840	2470	4,960
	2270	4,770	2490	5,000
	2280	4,840	2510	4,960
	2290	4,800	2530	5,190
	2300	4,850	2540	5,000
	2310	4,890	2550	5,060
	2320	4,940	2560	5,210
	2330	4,850	2570	5,390
	2340	4,840	2590	5,430
	2350	4,880	2610	5,170
	2360	4,930	2610	5,420
	2370	4,860	2630	5,450
	2380	4,980	2640	5,490
	2390	5,010	2680	5,370
	2400	4,930	2680	5,620
	2410	5,040	2750	5,600
	2420	4,950	2840	5,820
	2430	5,050		
	2440	4,960		
	2450	5,080		
	2460	5,070		
	2470	5,030		
	2480	5,060		
	2490	5,120		
	2500	5,030		
	2510	5,020		

	2530	5,160		
	2540	5,140		
	2550	5,320		
	2560	5,350		
	2580	5,520		
	2590	5,480		
	2600	5,260		
	2610	5,240		
	2620	5,500		
	2670	5,430		
	2680	5,420		
C6-Alquilfenantreno	2420	4,810	2570	4,750
	2430	4,790	2580	4,810
	2440	4,720	2590	4,800
	2460	4,820	2600	4,850
	2470	4,890	2630	5,040
	2480	4,880	2640	4,930
	2490	4,960	2650	4,890
	2500	4,780	2660	4,950
	2510	4,770	2670	4,970
	2520	4,760	2700	5,000
	2530	4,780	2730	4,790
	2540	4,940	2730	5,140
	2560	4,870	2750	5,170
	2570	4,940	2760	5,050
	2580	4,900	2780	5,350
	2590	5,050	2810	5,070
	2600	4,930	2820	5,240
	2610	5,010	2850	5,160
	2620	5,120	2870	5,160
	2630	5,040	2880	5,05
	2640	4,990	2890	5,110
	2650	5,030	2910	5,390
	2660	5,050	2960	5,740
	2670	4,960	2970	5,250
	2680	4,960	3010	5,500
	2690	5,100	3020	5,460
	2700	5,250		
	2710	5,240		
	2720	5,250		
	2750	5,200		
C7-Alquilfenantreno	2650	4,870	2720	4,850

	2670	4,960	2740	4,690
	2680	4,960	2760	4,940
	2690	4,930	2830	4,930
	2700	4,860	3000	5,270
	2710	4,930	3010	5,140
	2720	4,910		
	2730	4,940		
	2740	4,910		
	2750	4,900		
	2760	4,970		
	2770	4,930		
	2780	4,970		
	2790	4,960		
	2800	5,030		
	2810	5,040		
	2820	4,990		
	2830	5,000		
	2840	4,910		
	2850	5,100		
	2860	4,910		
	2870	5,090		
	2880	4,990		
	2890	5,060		
	2900	4,950		
	2910	5,200		
Pirenos				
Pireno	1850	6,090	nd	nd
	1860	6,057		
C1-Alquilpirenos	2070	5,910	2080	5,800
	2120	6,070	2180	6,250
	2130	6,030	2200	6,260
	2170	6,340		
	2190	6,360		
C2-Alquilpirenos	2280	5,550	2280	5,510
	2310	5,790	2320	5,730
	2320	5,850	2330	5,820
	2330	5,900	2340	5,840
	2340	5,990	2350	5,900
	2350	5,980	2360	5,870
	2360	5,900	2380	5,860
	2370	5,940	2390	6,000
	2380	6,100	2400	6,050

	2390	6,150	2420	6,050
	2410	6,190	2430	6,070
	2420	6,280	2450	6,140
	2430	6,160	2460	6,190
	2440	6,250	2470	6,200
	2450	6,280	2500	6,370
	2460	6,320	2510	6,380
	2470	6,240	2520	6,410
	2480	6,430	2540	6,410
	2490	6,450	2580	6,540
	2500	6,510		
	2510	6,510		
C3-Alquilpirenos	2610	6,000	2550	5,670
	2620	6,020	2560	5,820
	2630	6,060	2580	5,870
	2640	5,990	2610	5,900
	2650	6,070	2620	5,890
	2660	6,110	2630	5,890
	2670	6,180	2640	5,900
	2680	6,260	2650	5,900
	2690	6,210	2660	5,970
	2700	6,100	2670	6,000
	2710	6,190	2680	6,220
	2720	6,250	2690	6,180
	2730	6,250	2700	6,090
	2740	6,250	2730	6,170
	2750	6,260	2740	6,140
	2760	6,260	2750	6,220
	2770	6,290	2760	6,160
	2780	6,360	2770	6,190
	2820	6,520	2780	6,180
	2830	6,500	2790	6,270
	2850	6,540		
	2860	6,610		
	2870	6,590		
C4-Alquilpirenos	2880	6,010	2850	5,800
	2890	5,960	2860	5,800
	2900	5,940	2880	5,800
	2910	5,990	2890	5,920
	2920	6,070	2900	5,890
	2930	6,110	2910	5,970
	2940	6,100	2920	5,990

	2950	6,090	2930	6,030
	2960	6,080	2940	6,020
	2970	6,090	2950	6,050
	2980	6,190	2960	6,070
	2990	6,010	2970	6,020
	3000	6,160	2990	6,140
	3010	6,220	3010	6,080
	3020	6,210	3020	6,180
	3030	6,270	3030	6,200
	3040	6,320	3050	6,290
	3060	6,210	3060	6,170
	3070	6,300	3070	6,170
	3080	6,350	3080	6,280
	3100	6,420	3090	6,340
	3120	6,400	3110	6,410
	3130	6,350	3120	6,390
	3150	6,450	3130	6,360
	3160	6,470	3140	6,280
	3180	6,540	3150	6,470
			3160	6,380
			3170	6,480
C5-Alquilpirenos	3060	5,880	3110	5,810
	3070	5,820	3120	5,790
	3100	5,860	3130	5,850
	3120	5,870	3140	5,810
	3130	5,880	3150	5,780
	3140	5,840	3160	5,820
	3150	5,840	3170	6,000
	3170	5,910	3190	5,900
	3180	5,930	3200	5,870
	3200	5,980	3210	5,930
	3210	5,960	3220	5,950
	3230	6,180	3230	6,140
			3240	6,200
			3380	6,310
C6-Alquilpirenos	3220	5,990	3180	5,990
	3250	6,020	3250	6,040
	3260	6,130	3270	6,090
	3270	6,140	3290	6,080
	3290	6,110	3310	6,110
	3300	6,090	3330	6,270
	3310	6,070	3340	6,240

	3320	6,230	3350	6,250
	3340	6,280	3400	6,390
	3350	6,280	3510	6,740
	3360	6,240		
	3370	6,350		
C7-Alquilpirenos	3280	6,130	3370	6,230
	3330	6,270	3400	5,790
	3390	6,180	3430	5,940
			3460	5,910
			3480	5,950
			3490	5,980
			3510	5,950
			3530	6,080
			3540	6,060
			3570	6,120
			3580	6,180
C8-Alquilpirenos	nd	nd	3570	5,580
			3590	6,100
			3620	5,680
			3710	5,650
Benzo[a]antracenos				
Benzo[a]antraceno	2590	7,030	2600	6,940
	2600	6,980	2610	6,880
Crisenos				
Criseno	2610	7,340	2620	7,330
	2620	7,334	2630	7,160
C1-Alquilcrisenos	2830	6,860	2840	6,800
	2840	6,810	2860	6,690
	2850	6,780	2870	6,970
	2860	7,050	2880	7,120
	2870	7,120	2890	6,900
	2880	7,450	2900	7,170
	2890	7,190	2910	6,930
	2900	7,021	2930	7,180
	2920	7,250	2950	7,260
	2930	7,330	2960	7,380
	2950	7,380	2970	7,140
	2960	7,260	2990	7,160
	2970	7,370		
	2980	7,290		
	2990	7,270		
	3000	7,300		

C2-Alquilcrisenos	3070	6,780	3110	6,690
	3090	6,680	3120	6,750
	3100	6,730	3140	6,730
	3110	6,730	3150	6,850
	3120	6,740	3160	7,050
	3130	6,770	3170	7,020
	3140	6,890	3200	6,810
	3150	6,890	3210	7,010
	3160	7,020	3220	7,240
	3170	6,880	3230	7,340
	3180	6,850	3250	7,180
	3200	7,030	3260	7,040
	3210	7,220	3280	7,320
	3220	7,260	3290	7,440
	3230	7,090	3320	7,420
	3240	7,210	3350	7,640
	3250	7,110		
	3270	7,330		
	3280	7,170		
	3300	7,280		
	3310	7,420		
	3310	7,420		
	3340	7,730		
C3-Alquilcrisenos	3300	6,530	3310	6,420
	3310	6,480	3320	6,440
	3340	6,750	3330	6,470
	3350	6,470	3340	6,420
	3360	6,700	3350	6,460
	3370	6,530	3360	6,480
	3380	6,520	3370	6,520
	3390	6,740	3380	6,510
	3400	6,700	3390	6,500
	3410	6,710	3400	6,760
	3420	6,790	3410	6,720
	3430	6,880	3420	6,690
	3440	7,000	3430	6,780
	3450	6,780	3450	7,020
	3460	6,910	3460	6,760
	3470	7,090	3470	6,900
	3480	6,930	3480	7,040
	3500	7,140	3490	6,920
	3510	7,040	3510	6,910

	3520	7,000	3520	7,020
	3550	7,140	3530	6,970
	3560	7,210	3540	7,280
	3570	7,190	3560	7,150
	3590	7,270	3570	7,220
	3580	7,130	3580	7,140
	3610	7,540	3600	7,250
	3620	7,560	3630	7,650
	3630	7,270	3640	7,460
C4-Alquilcrisenos	3450	6,430	3460	6,330
	3490	6,530	3480	6,400
	3500	6,570	3490	6,450
	3530	6,590	3500	6,450
	3540	6,570	3510	6,490
	3550	6,590	3520	6,470
	3560	6,660	3530	6,500
	3580	6,590	3550	6,530
	3610	6,570	3570	6,670
	3620	6,480	3580	6,740
	3640	6,820	3600	6,450
	3650	6,600	3610	6,430
	3660	6,660	3620	6,380
	3680	6,690	3630	6,470
	3730	6,860	3640	6,440
	3750	6,790	3650	6,800
	3810	7,020	3660	6,580
	3840	7,330	3670	6,690
	3880	7,250	3690	6,700
	3940	7,460	3710	6,770
	3960	7,500	3720	6,630
			3740	6,870
			3770	6,840
			3780	7,110
			3820	6,990
			3830	6,940
			3900	7,150
			3950	7,390
C5-Alquilcrisenos	3580	6,590	3690	6,290
	3740	6,400	3700	6,290
	3770	6,460	3710	6,350
	3840	6,810	3730	6,340
	3950	6,680	3740	6,380

			3760	6,610
			3770	6,430
			3790	6,440
			3800	6,630
			3820	6,480
			3830	6,440
			3860	6,700
			3870	6,890
			3960	6,560
			3970	6,570
			3990	6,990
Benzo[k]fluoranteno				
Benzo[k]fluoranteno	3250	7,860	3260	7,780
	3260	7,800	3270	7,760
Benzo[a]pirenos				
Benzo[a]pireno	3400	8,590	3420	8,490
	3410	8,530		
	3430	8,560		
	3440	8,480		
C1-Alquilbenzo[a]pirenos	3510	7,590	3520	7,550
	3520	7,510	3540	7,680
	3530	7,700	3580	7,830
	3540	7,670	3600	8,090
	3570	7,880	3610	8,030
	3590	8,120	3640	8,120
	3600	8,080	3650	8,170
	3630	8,130	3680	8,160
	3640	8,200	3690	8,180
	3650	8,230	3700	8,100
	3700	8,260	3720	8,480
	3710	8,490	3730	8,390
	3720	8,420		
	3730	8,380		
	3740	8,350		
C2-Alquilbenzo[a]pirenos	3780	7,470	3750	7,200
	3800	7,730	3780	7,450
	3830	7,880	3790	7,470
	3840	8,180	3800	7,620
	3850	7,920	3810	7,710
	3870	8,050	3820	7,530
	3890	8,120	3840	7,830
	3900	8,050	3850	7,620

	3910	7,900	3860	7,880
	3930	7,990	3870	7,720
	3940	8,100	3880	7,990
	3950	8,180	3890	7,930
	3980	8,110	3900	8,100
	3990	8,240	3940	7,940
			3950	8,050
			3960	8,040
			3970	8,050
			3990	8,020
			4000	8,160
			4010	8,150
			4020	8,210
			4040	8,260
C3-Alquilbenzo[a]pirenos	4040	7,570	4060	7,550
	4050	7,610	4070	7,640
	4060	7,680	4090	7,710
	4070	7,680	4110	7,740
	4080	7,700	4120	7,850
	4100	7,760	4130	7,840
	4110	7,840	4140	7,870
	4130	7,880	4150	7,940
	4140	7,940	4160	7,850
	4160	7,730	4170	7,720
	4180	8,130	4180	7,670
	4220	7,930	4190	7,880
			4200	8,030
			4230	7,890
			4250	7,960
			4260	7,930
			4280	8,040
			4310	8,120
C4-Alquilbenzo[a]pirenos	4320	7,630	4280	7,460
	4410	7,900	4300	7,450
			4330	7,620
			4340	7,600
			4350	7,570
			4360	7,640
			4380	7,730
			4420	7,890
			4430	7,850
			4440	7,960

			4470	7,980
C5-Alquilbenzo[a]pirenos	4500	7,366	4510	7,390
	4700	8,110	4570	7,770
			4600	7,610
			4640	7,680
			4710	8,130
Dibenzo[a,h]antracenos				
Dibenzo[a,h]antraceno	4040	8,793	4050	8,700
	4100	9,240	4110	9,210
C1-Alquildibenzo[a,h]antracenos	4320	8,830	4250	8,360
			4280	8,480
			4320	8,770
			4330	8,760
			4350	8,820
			4400	9,110
C2-Alquildibenzo[a,h]antracenos	4610	9,014	4480	8,110
			4490	8,110
			4510	8,400
			4530	8,490
			4550	8,600
			4570	8,710
			4600	8,820
			4620	8,960
			4670	9,260
			4680	9,150
C3-Alquildibenzo[a,h]antracenos	nd	nd	4800	8,690
			4850	8,930
			4900	9,080
Benzo[g,h,i]perilenos				
Benzo[g,h,i]perileno	4130	9,656	4140	9,630
	4140	9,600	4150	9,580
C1-Alquilbenzo[g,h,i]perilenos	4420	9,550	4430	9,450
C2-Alquilbenzo[g,h,i]perilenos	4620	9,020	4630	9,040
Benzonaftotiofenos				
Benzonaftotiofeno	2430	6,880	2450	6,730
	2440	6,850	2500	7,000
	2450	6,760	2510	6,950
	2490	7,100	2550	6,990
	2500	7,060		
	2530	7,300		
	2540	7,070		

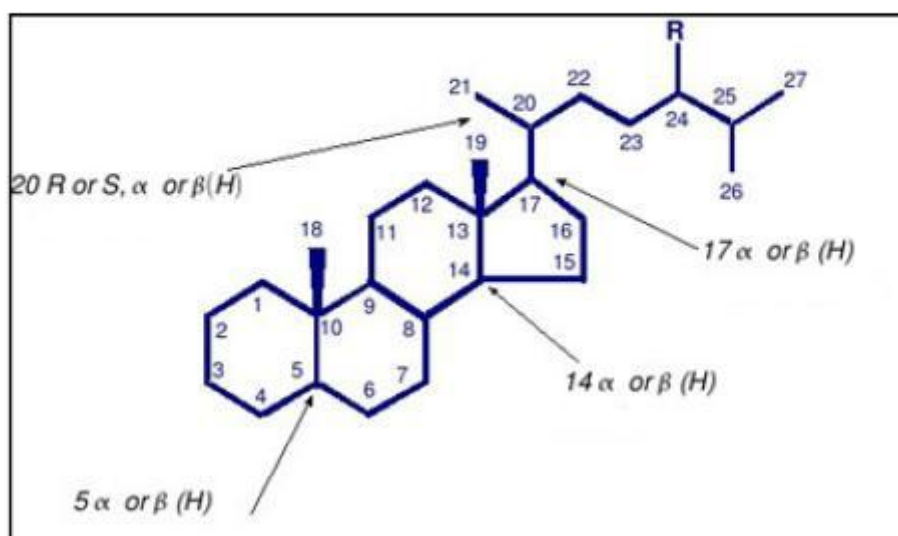
	2550	7,040		
C1-Alquilbenzonaftotiofenos	2670	6,740	2670	6,670
	2680	6,670	2710	6,620
	2690	6,640	2720	6,640
	2710	6,680	2730	6,690
	2720	6,760	2740	6,660
	2730	6,730	2750	6,830
	2740	6,950	2760	6,790
	2750	6,830	2780	6,870
	2760	6,860	2790	6,920
	2780	6,970	2800	6,880
	2790	7,000	2820	6,860
	2810	6,950	2830	7,150
	2830	7,180	2840	7,110
	2840	7,100		
	2860	7,050		
C2-Alquilbenzonaftotiofenos	2930	6,580	2940	6,520
	2950	6,600	2950	6,560
	2960	6,600	2960	6,580
	2980	6,530	2970	6,490
	2990	6,680	2980	6,540
	3000	6,770	2990	6,630
	3010	6,760	3000	6,600
	3030	6,690	3010	6,720
	3040	6,770	3020	6,540
	3050	6,860	3030	6,640
	3060	6,850	3040	6,620
	3070	6,780	3050	6,720
	3080	6,840	3060	6,830
	3100	6,970	3070	6,800
	3110	7,070	3080	6,920
	3120	7,080	3090	6,810
			3100	7,060
C3-Alquilbenzonaftotiofenos	3230	6,510	3200	6,410
	3240	6,600	3210	6,590
	3250	6,580	3240	6,490
	3260	6,640	3250	6,560
	3270	6,560	3260	6,620
	3280	6,660	3270	6,550
	3290	6,550	3280	6,620
	3300	6,640	3290	6,540
	3310	6,740	3300	6,530

	3320	6,660	3310	6,600
	3330	6,810	3320	6,570
	3340	6,750	3330	6,640
	3350	6,840	3340	6,590
	3360	6,900	3350	6,730
			3370	6,720
			3380	6,970
<i>Tetraidrocrisenos</i>				
Trimetiltetraidrocrisenos	2830	5,700	2830	5,650
	2940	5,500	2840	5,610
	2950	5,460	2950	5,410
	3020	5,910	2960	5,360
	3030	5,910	3030	5,910
Tetrametiltetraidrocrisenos	3430	6,200	3450	6,100
	3440	6,140		
<i>Terpenoides Alquiltetraromáticos</i>				
Metiltetraromáticos	4130	7,590	4140	7,550
	4140	7,530	4150	7,530
Etiltetraromáticos	4280	7,550	4290	7,530
Isopropiltetraromáticos	4080	6,8100	4090	6,760
	4410	7,430	4420	7,410
	4420	7,380		
<i>Esteroides Triaromáticos</i>				
TrA19	2350	5,310	2470	5,450
	2460	5,540	2530	5,190
	2530	5,690	2580	5,670
	2540	5,840	2610	5,790
	2600	5,950	2800	6,370
TrA20	2640	5,560	2550	5,430
	2660	5,530	2750	5,830
	2750	5,880	2760	5,810
	2860	5,880	2870	5,820
	2870	5,830		
TrA21	3010	5,810	3020	5,770
TrA22	3240	5,780	2960	5,600
	3250	5,790		
TrA23	3430	5,540	3320	5,420
TrA24	3530	5,320	3540	5,270
	3540	5,270		
TrA25	3660	5,360	3680	5,260
	3670	5,320		
	3680	5,350		

	3710	5,340		
	3780	5,300		
TrA26	3750	5,330	3790	5,230
	3760	5,310		
	3870	5,340		
TrA27	3850	5,420	3930	5,330
	3860	5,380		
TrA28	4320	5,520	3990	5,260
			4090	5,510
<i>Esteroides Metiltri aromáticos</i>				
Metil-TrA20	2610	5,430	2620	5,320
	2690	5,470	2690	5,410
			2740	5,480
			2770	5,510
Metil-TrA21	2880	5,660	2700	5,360
			2850	5,570
			2880	5,540
			2890	5,560
Metil-TrA22	3080	5,710	3090	5,610
	3270	5,660		
	3300	5,610		
Metil-TrA23	3400	5,540	3280	5,560
			3410	5,440
Metil-TrA24	3460	5,500	3580	5,380
Metil-TrA25	3820	5,310	3960	5,280
Metil-TrA26	3940	5,39	4040	5,290
	3970	5,41		
	3980	5,38		
Metil-TrA27	4020	5,400	4140	5,340
	4050	5,360		
Metil-TrA28	3900	5,340	4220	5,320
Metil-TrA29	4030	5,360	4260	5,310
	4130	5,420		
	4140	5,420		
	4200	5,410		
	4250	5,400		

Anexo4 – Estrutura e Numeração dos carbonos dos esteranos e dos hopanos

NUMERAÇÃO DOS ESTERANOS



NUMERAÇÃO DOS HOPANOS

