LORENA DE LIMA FARAH

Modelagem para identificação de componentes de frações de petróleo

**São Paulo
2018**

LORENA DE LIMA FARAH

Modelagem para identificação de componentes de frações de petróleo

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

**São Paulo
2018**

LORENA DE LIMA FARAH

Modelagem para identificação de componentes de frações de petróleo

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof^a. Dra. Rita Maria de Brito
Alves

**São Paulo
2018**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Farah, Lorena de Lima

Modelagem para identificação de componentes de frações de petróleo / L.

L. Farah -- versão corr. -- São Paulo, 2018.

69 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Petróleo 2.Modelagem de dados 3.Peso Molecular I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho a minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao meu esposo pelo incansável apoio, auxílio e estímulo, e por acreditar em mim, mesmo quando eu achava impossível conseguir.

À minha família por sempre me incentivar a estudar.

À professora Rita Maria de Brito Alves pela orientação, ensinamentos e constante estímulo durante todo o trabalho.

Aos chefes e colegas da Progen Engenharia pela compreensão de minhas ausências para a realização do Mestrado.

A todos os amigos e colegas, em especial aqueles que convivi na USP, pela colaboração direta ou indireta para execução deste trabalho.

E a Deus, por ser o meu guia e o meu suporte em todas as minhas conquistas.

"O sucesso nasce do querer, da
determinação e persistência em se chegar a
um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo,
quem busca e vence obstáculos, no mínimo
fará coisas admiráveis."

José de Alencar

RESUMO

O propósito deste trabalho é avaliar as características e classificação de compostos orgânicos, presentes em frações de petróleo, em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) e identificar a classe homóloga (compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, enxofre-oxigênio, nitrogênio-oxigênio ou apenas hidrogênio e carbono), construindo um modelo, com base no peso molecular, e utilizando um banco de dados em Excel. No modelo, os compostos orgânicos são organizados em uma matriz atômica de séries homólogas. Essas são séries de compostos com propriedades químicas similares, que diferem por um peso molecular constante (CH_2). Esses compostos são classificados por relações heurísticas de Hidrogênio/ Carbono (H/C) e Ligação Dupla Equivalente (DBE). DBE é o número de anéis ou ligações π envolvendo o átomo de carbono, porque cada anel ou ligações π resultam na perda de um átomo de hidrogênio. O banco de dados foi desenvolvido em Excel, usando programação em VBA (*Visual Basic for Applications*). Os dados experimentais foram obtidos utilizando a técnica analítica de espectrometria de massa por MALDI-TOF. Os resultados obtidos mostram que o algoritmo em VBA é capaz de identificar os compostos de uma amostra, dentro da faixa de erro definida e de acordo com a calibração do espectrômetro de massa.

Palavras-Chave: Petróleo. Modelagem de Dados. Peso Molecular.

ABSTRACT

The purpose of this study is to evaluate the characteristics and classification of organic compounds in petroleum fractions as saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA) and identify the possible homologous class (compounds of sulfur, nitrogen, oxygen, sulfur-oxygen, nitrogen-oxygen or only hydrogen and carbon), building a model and using a database in Excel, based on molecular weight. In the modeling, organic compounds are organized in an atomic matrix of homologous series. These are series of similar chemical properties, which differ by a constant molecular weight (CH_2). Then, these compounds are classified through heuristics of hydrogen/ carbon ratio (H/C) and DBE (Double Bond Equivalent) relations. DBE is the number of rings or π bonds involving carbon, because each ring or π bonds results in a hydrogen atoms loss. The database was developed in Excel using VBA (Visual Basic for Applications) programming. The experimental data were obtained by analytical technique of MALDI-TOF mass spectrometry. The results show that the VBA algorithm is able to identify compounds from a given sample, within an error marge defined according to the mass spectrometer calibration.

Keywords: Petroleum. Data Modeling. Molecular Weight.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo total de energia mundial em quadrilhões de BTU x fontes de energia. As linhas pontilhadas para carvão e renováveis mostram efeitos projetados do Plano de Energia Limpa dos EUA.	12
Figura 2 – Constituição do Petróleo	24
Figura 3 – Diagrama de separação dos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos	26
Figura 4 – Índice de estabilidade x razão H/C.....	28
Figura 5 – Constituição do Petróleo: compostos sulfurados	30
Figura 6 – Constituição do Petróleo: compostos nitrogenados	31
Figura 7 – Constituição do Petróleo: compostos oxigenados.....	31
Figura 8 – Esquema geral de um espectrômetro de massa qualquer	33
Figura 9 – Diagrama de desenvolvimento do banco de dados	39
Figura 10 – Diagrama detalhado de identificação do composto.....	44
Figura 11 – Matriz atômica do banco de dados.....	45
Figura 12 – Figura B.1 do Apêndice B	46
Figura 13 – Estruturas com DBE/C acima de 1	47
Figura 14 – Resultados: relação H/C no banco de dados	48
Figura 15 – Resultados: visualização da massa molécula com a menor diferença...49	
Figura 16 – Distribuição dos Heteroátomos em uma amostra de resíduo de vácuo .52	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição elementar média do petróleo	23
Tabela 2 – Classificação do Petróleo	32
Tabela 3 – Série de tipos de compostos homólogos encontrados no Petróleo	41
Tabela 4 – Relação H/C presente na literatura	43
Tabela 5 – Resultados: séries homólogas com valores de DBE/C acima de 1	46
Tabela 6 – Peso molecular experimental correspondente ao composto de maior intensidade na amostra de resíduo de vácuo	50
Tabela 7 – Peso molecular experimental correspondente ao composto qualquer presente em uma amostra de resíduo de vácuo	51
Tabela 8 – Peso molecular experimental correspondente ao composto qualquer presente em uma amostra de resíduo de vácuo	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing Materials
DBE	Double Bond Equivalent
DFA	Downhole Fluids Analysis
EMSO	Environment for Modeling, Simulation, and Optimization
ESI	Electrospray ionization
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FAB	Fast Atom Bombardment
FT-ICR	Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR	High Resolution
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IUPAP	International Union of Pure and Applied Physics
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption
MS	Mass Spectrometry
NIR	Near Infrared
PCR	Principal Component Regression
PLS	Partial Least Squares
PLSR	Partial Least Squares Regression
PyGC	Pyrolysis Gas Chromatography
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPBC	Refinaria Presidente Bernardes
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SPI L²	Single Photon Ionization with Two-step (desorption/ionization) laser
TLC-FID	Thin-Layer Chromatography by Flame Ionization Detector
TOF	Time-of-flight
VBA	Visual Basic for Applications
WDXRF	Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	12
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	23
2.1. O Petróleo.....	23
2.1.1. Classes do petróleo.....	24
2.1.2. Classificação do petróleo.....	32
2.2. Espectrometria de Massa.....	33
2.3. Espectro de Massa x Massa molecular.....	34
2.3.1. Unidade de Massa Atômica (u.m.a).....	35
2.3.2. Massa molecular nominal.....	35
2.3.3. Massa molecular exata.....	36
2.3.4. Defeito de Massa.....	36
2.3.5. Exatidão de massas.....	36
2.3.6. Massa molecular média.....	37
2.4. Ligação Dupla Equivalente.....	37
3. MÉTODOS.....	39
3.1. Definição do erro experimental.....	40
3.2. Identificação das Séries Homólogas.....	41
3.3. Identificação das relações DBE e DBE/C.....	42
3.4. Identificação da relação H/C.....	42
3.5. Banco de dados e Rotina de Busca.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5. CONCLUSÃO.....	53
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	54
REFERÊNCIAS.....	55
APENDICE A: IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS NAS SÉRIES HOMÓLOGAS	58
APÊNDICE B: VALOR DO DBE E DBE/C POR SÉRIES HOMÓLOGAS.....	66

INTRODUÇÃO

Apesar da menor utilização do petróleo como principal fonte energética mundial, em função do crescente avanço de fontes renováveis, a *U.S. Energy Information Administration* (2016) publicou em seu relatório *International Energy Outlook 2016* que o consumo total de energia mundial subirá de 549 quadrilhões de Btu em 2012 para 815 quadrilhões de Btu em 2040, um aumento de 48%, conforme mostrado na Figura 1. Embora os combustíveis líquidos - principalmente à base de petróleo – permaneçam sendo a maior fonte de consumo mundial de energia, a participação desses combustíveis no mercado mundial cairá de 33% em 2012 para 30% em 2040. Nesse cenário, também pode ser visualizado o crescente emprego de fontes renováveis, como eólica e solar (em média 2,6% ao ano de crescimento entre 2012 e 2040). A energia nuclear é mostrada como a segunda fonte de energia de crescimento mais rápido do mundo, com 2,3% ao ano durante esse período. Já a perspectiva de aumento do consumo global de gás natural é de 1,9% ao ano.

Figura 1 – Consumo total de energia mundial em quadrilhões de BTU x fontes de energia. As linhas pontilhadas para carvão e renováveis mostram efeitos projetados do Plano de Energia Limpa dos EUA.

Fonte: IEA (2016) adaptada.

Alguns dos motivos pelos quais a demanda de petróleo continua a ser alta são: o aumento de consumo de derivados de petróleo nos serviços de transporte pelo mundo; o alto custo da distribuição de gás; a falta de escala e continuidade das energias renováveis; a falta de substitutos para os produtos provenientes do desenvolvimento petroquímico.

Paralelamente a continuidade do petróleo como principal fonte energética mundial até 2040, nos últimos anos, as refinarias têm se tornado dependentes do processamento

do petróleo pesado (incluindo extrapesado) devido ao declínio do suprimento de petróleo convencional (leve) (MARSHALL; RODGERS, 2008).

O petróleo pesado é constituído por hidrocarbonetos de cadeia longa de maior peso molecular e contém uma série de impurezas (enxofre e nitrogênio, por exemplo) e metais (níquel, vanádio, dentre outros). Possui limite superior de 22°API e viscosidade de 100cP (MEYER; ATTANASI, 2003). Como carga das unidades de refino, seu processamento torna-se caro, já que os produtos de maior valor agregado são provenientes de frações leves de petróleo. Além disso, a abundância dos compostos aromáticos contendo átomos de nitrogênio e enxofre no petróleo não tem apenas efeitos adversos como o envenenamento de catalisadores, mas também tem uma grande influência nos processos secundários (ou de conversão) nas refinarias (SUGUMARAN et al, 2015).

Os produtos do petróleo pesado correspondem a frações que não podem ser, normalmente, removidas por destilação atmosférica, possuindo, em geral ponto de ebulição acima de 350°C, e que, conseqüentemente aumentam o custo de produção, transporte e refino do petróleo. No petróleo pesado está presente a maior parte dos compostos polares, como as resinas e asfaltenos (MERDRIGNAC; ESPINAT, 2007). Esses últimos são conhecidos pelos problemas associados à sua deposição, causada geralmente por variações na temperatura, pressão e composição química. Mesmo em baixas concentrações, apresentam tendência a se agregar e precipitar. No refino, os problemas são devidos à formação e deposição de coque, provenientes da degradação térmica das moléculas de asfaltenos, como também, às grandes quantidades de borra e sedimentos que podem ser formados devido à sua floculação (ALTGELT; BODUSZYNSKI, 1993).

Tecnologias típicas de processamento de petróleo pesado incluem Craqueamento Catalítico Fluidizado, Hidrocraqueamento, Temo-craqueamento, Viscoredução, Coqueamento Retardado. Nesses processos, chamados de processos de conversão, reações químicas são promovidas com a finalidade de obter produtos de maior valor agregado. Além da ação da temperatura e pressão, em algumas dessas tecnologias, podem ser empregados catalisadores específicos para cada tipo de reação. Paralelamente a isso, com a entrada do gás natural no mercado, houve a redução do consumo de óleo combustível e conseqüentemente deslocamento dos processos de conversão para produtos mais nobres. Assim, a efetividade desses processos pode ser, significativamente, elevada pela informação composicional adequada às reações

químicas envolvidas.

Nesse contexto, faz-se necessário conhecer as propriedades da fração do petróleo para determinar e otimizar processos, entender mecanismos de reação, avaliar suas mudanças composicionais, pois dessa forma pode-se obter boas condições de refinamento, rendimento e qualidade do produto final.

Para o estudo dessas propriedades, é importante identificar os componentes/ grupos presentes nas frações de petróleo. A vantagem de conhecer esses grupos é que os modelos de frações de petróleo podem ser propostos a partir de propriedades de substâncias conhecidas. Consequentemente, as propriedades de uma determinada mistura podem ser determinadas usando equações de estado bem desenvolvidas com boa precisão, em vez de utilizar pseudo-componentes que tem propriedades individuais, obtidas por métodos empíricos, e que podem ou não corresponder ao componente real.

Dessa forma, neste trabalho, propõe-se a construção de um modelo com base no peso molecular das frações de petróleo, usando banco de dados em Excel, através de rotina em VBA (*Visual Basic for Applications*). Assim, é possível saber pelo seu peso molecular qual grupo molecular um dado composto pertence.

- ✓ Objetivo: O método proposto, neste trabalho, tem como objetivo identificar os compostos de frações de petróleo através do peso molecular em sua classe homóloga (compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, enxofre-oxigênio, nitrogênio-oxigênio ou apenas hidrogênio e carbono), além de classificá-los em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).
- ✓ Estrutura do documento: O capítulo 1 traz a revisão bibliográfica das principais frentes de pesquisas na área de caracterização de petróleo e suas frações. Já o capítulo 2 descreve os fundamentos teóricos, ou seja, as principais teorias utilizadas para o desenvolvimento do trabalho. Em seguida aborda-se o Método, no capítulo 3, no qual se mostram as etapas para o desenvolvimento do banco de dados. No capítulo 4, apresentam-se os resultados e discussões obtidos no trabalho. Ao final, o capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo descreve o estado da arte de caracterização e técnicas de análise de frações de petróleo.

A partir de uma caracterização suficientemente completa da composição orgânica do petróleo e seus derivados, deveria ser possível correlacionar (e, em última análise, prever) as suas propriedades e comportamento. No entanto, a caracterização estrutural detalhada de produtos pesados é geralmente difícil de alcançar, principalmente devido à grande complexidade das frações e as limitações das técnicas analíticas (MERDRIGNAC; ESPINAT, 2007).

Uma fração de asfaltenos, por exemplo, é formada por uma mistura complexa de moléculas polidispersas em termos de tamanho e composição química sendo impossível ser representada por apenas um único modelo molecular.

Frações de ponto de ebulição elevado podem conter um número expressivo de isômeros e de compostos orgânicos que podem aumentar significativamente com o ponto de corte. Estas frações apresentam ampla polaridade e contêm hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos ou moléculas de heteroátomos. Os compostos de polaridades extremas são capazes de apresentar propriedades de não miscibilidade (MERDRIGNAC; ESPINAT, 2007).

Para identificação dos compostos presentes nas frações de petróleo, técnicas de análise molecular, como a cromatografia gasosa, são utilizadas na identificação de frações mais leves. No trabalho de Fraga (2010), um novo método de caracterização foi proposto para estimação das propriedades de frações leves do petróleo. Ele desenvolveu um modelo, no simulador EMSO, baseado em princípios da termodinâmica, transferência de calor, balanço de massa e energia, que represente o ensaio de destilação ASTM D-86, utilizando as temperaturas obtidas nesse ensaio. Sua premissa inicial era diminuir o índice algébrico diferencial de um modelo proposto na literatura de dois para a unidade, tornando-o possível de ser resolvido em simuladores comerciais. Além disso, com base no modelo desenvolvido, ele propôs um método que determina um conjunto de componentes reais e calcula a composição da mistura substituta de componentes reais, caracterizando misturas complexas desconhecidas e substituindo o conceito de pseudo-componentes. Assim, o modelo resolve um problema de estimação dinâmica de parâmetros de condição inicial para o ensaio de destilação ASTM D-86, sem deixar de ser representativo. Ao final, podem-

se comparar os resultados obtidos através do novo modelo com outros métodos de determinação de mistura substituta e pode-se comprovar uma melhora na aproximação das propriedades.

Porém, para as frações mais pesadas, técnicas de análise molecular, como a cromatografia gasosa, podem não ser mais aplicadas ou não ser suficientemente resolutivas. Sendo assim, devido à complexidade da composição do petróleo pesado, sua caracterização, até recentemente, era limitada pelas propriedades intensivas (MARSHALL; RODGERS, 2008).

Por isso, Merdrignac e Espinat (2007) estudaram a caracterização das frações pesadas de petróleo, dividindo-a em dois tipos: química e coloidal. Todavia, antes de se realizar a caracterização, é preciso fazer um tratamento preliminar que consiste em isolar as subfrações de petróleo com características semelhantes para facilitar as análises posteriores. Dentre os métodos de fracionamento, destacam-se: separação por ponto de ebulição (destilação), fracionamento químico (desasfaltamento, SARA (separação em hidrocarbonetos saturados (S), hidrocarbonetos aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A)), ABAN (separação em frações: ácida (A), básica (B), atmosférica (A) e neutra (N))), e separação por solubilidade.

As caracterizações químicas dão informações sobre a composição química, os grupos funcionais principais, o estado estrutural de metais e heteroátomos nas macromoléculas. Numerosas técnicas são utilizadas, tais como cromatografia líquida de alta eficiência (*High performance liquid chromatography*, HPLC, em inglês), pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (*Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry*, PyGC-MS, em inglês), ressonância magnética nuclear do C13 (RMN) e técnicas espectroscópicas (Infravermelho (IR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS, em inglês), Estrutura fina de Raio-X estendido (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*, EXAFS, em inglês) e espectroscopia de absorção de raios X (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, XANES, em inglês)).

Uma das técnicas citadas acima pode ser observada em Santestevan (2008). Para caracterizar as seis amostras de frações pesadas, em sua tese, foi utilizada a técnica HPLC no preparo das amostras e, para identificação dos compostos, foram empregadas as técnicas de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas e Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente. No final, identificou-se a presença de hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos através da análise do espectro de

massa.

Outra técnica, a espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi utilizada em Menechini, Chrisman e Seidl (2004) para auxiliar na definição da posição de anéis aromáticos saturados e cadeias laterais na molécula de asfalteno. Técnicas de excitação seletiva foram empregadas para identificar diferentes tipos de carbonos e hidrogênios, aromáticos e alifáticos, e suas proporções relativas com base na integração de certas áreas do espectro. A proporção hidrogênio-carbono obtida por análise elementar pode ser utilizada para a obtenção do índice de deficiência de hidrogênio. Posteriormente, gerou-se uma fórmula mínima, que permite o cálculo dos diferentes tipos de carbono e hidrogênio. As estruturas que melhor se adequam aos dados de RMN são escolhidas como estruturas possíveis para representar tais frações.

Já a caracterização coloidal das frações pesadas de petróleo consiste na investigação da dispersão destas como macromoléculas em solventes (normalmente aromáticos) ou em seu meio natural. Os principais parâmetros que definem a estrutura coloidal são o peso molecular e o tamanho dos agregados polidispersos. Várias técnicas podem ser empregadas como a espectrometria de massa, técnicas de dispersão e diferentes métodos de separação (ultracentrifugação, separação por solvente e cromatografia por exclusão de tamanho).

Recentemente, uma variedade de técnicas espectroscópicas vem sendo utilizada para análise, classificação e caracterização do petróleo cru e suas frações. A vantagem da utilização dessas técnicas é a rápida resposta, requerimento mínimo e ser economicamente viável.

Estudos realizados na área Petroleômica, revelam a caracterização de petróleo em nível molecular, prevendo as propriedades de petróleo para elucidar a química de todos os constituintes em um petróleo bruto. Marshall e Rodgers (2008) mostram, através da espectrometria de massa por Transformada de Fourier e Ressonância Ciclotrônica de Íons (*Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*, FT-ICR MS, em inglês), a resolução e identificação exclusiva e simultânea de cada um dos milhares de compostos elementares a partir de misturas orgânicas naturais mais complexas, incluindo o petróleo. Nessa técnica analítica, é possível separar e classificar os componentes de petróleo de acordo com a sua classe de heteroátomo (NnOoSs), duplas ligações equivalentes (*Double Bond Equivalent*, DBE, em inglês) e número de carbono, devido a alta resolução do espectrômetro de massa. Exemplos

de pesquisas, nesse contexto, incluem: distribuição molecular em massa, perfil de destilação, caracterização de frações específicas sem extração prévia ou separação química por via úmida do material “*bulk*” original, biodegradação, depósitos em poços de petróleo e refinarias, eficiência e especificidade de hidrocessamento catalítico, análise de “fundo de barril” (asfaltenos), corrosão, etc. Como exemplo de trabalho desenvolvido nesse campo, pode-se citar Corilo (2011). O objetivo de sua tese foi analisar os dados de amostras de petróleo e derivados através da elaboração de um software que contém algoritmos capazes de filtrar, classificar e atribuir composições elementares inequívocas dos dados, organizando de forma quimicamente lógica e visualizando-os através de gráficos. Os dados foram provenientes de análises de Espectrometria de Massa por técnica de ionização a pressão atmosférica por *eletrospray* e analisador de massa por ressonância ciclotrônica de íons reduzidos por Transformada de Fourier (ESI(±)-FT-ICR MS). Este tipo de análise possui um analisador de altíssima resolução, que aliado a técnica de ionização pode permitir o desenvolvimento de análises de mistura complexas como petróleo sem a necessidade de utilização de métodos prévios de separação. Com os valores da razão massa/carga (m/z) para cada sinal e atribuição do limiar ótimo de intensidade de cada ruído, houve a eliminação da duplicidade de atribuições através da confirmação do padrão isotópico e comparação com séries homólogas, organização dos dados por classes (heteroátomos) e tipo (DBE). Contudo nem sempre é possível ter um equipamento igual a esse disponível para a análise das amostras, devido ao custo elevado, se comparado a outros equipamentos de espectrometria de massa.

Já em Sugumaran et al (2015), a técnica de espectrometria de massa de alta resolução (*High resolution Mass Spectrometry*, HR-MS, em inglês) foi utilizada para caracterizar frações de petróleo em 33 classes (HC33): 5 classes de saturados, 13 de aromáticos e 15 de sulfo-aromáticos. As amostras incluíam óleo de reciclo leve, óleo leve clarificado e gásleo de vácuo, na faixa de ebulição entre 170°C-650°C. Além disso, as amostras também foram analisadas em 22 classes (HC22), através de métodos desenvolvidos na literatura, e foram comparadas contra as 33 classes obtidas, visando mostrar a importância de se detalhar a caracterização a nível molecular. Para validar as 33 classes, foi empregada a fluorescência de raio-x por comprimento de onda dispersiva (*Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*, WDXRF, em inglês) e para os compostos de enxofre utilizou-se a detecção de ionização por cromatografia em chama em camadas finas (*Thin-Layer*

Chromatography by Flame Ionization Detector, TLC-FID, em inglês) para determinar os saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Ao final, foi possível comparar a distribuição em %peso das classes estudadas pelo tipo de amostra utilizada e correlacionar o conteúdo de saturados, aromáticos e sulfo aromáticos entre os métodos HC33 e HC22. Obter esse tipo de análise é de suma importância, principalmente, para melhorar a seção de processos catalíticos da refinaria, otimizar processo e estudar os efeitos dos parâmetros de processo.

Trabalhos que utilizam outros tipos de técnicas analíticas para a identificação dos compostos pesados são os de Pantoja (2010) e Ungar (2012).

No trabalho de Pantoja (2010), foram discutidas as vantagens e limitações das técnicas espectroscópicas disponíveis utilizadas para classificar e caracterizar o petróleo cru e avaliar o potencial de realizar análises remotas em linha. Para moléculas de maior complexidade, como os asfaltenos, por exemplo, a técnica de espectrometria de massa por MALDI-TOF mostrou ser bastante eficaz em sua pesquisa, pois a análise dos asfaltenos através de radiação por infravermelho próximo (*Near Infrared*, NIR, em inglês) ocasionou saturação do sinal e a fluorescência não apresentou sinal espectral. Em sua conclusão, apesar da análise e classificação ser obtida com algumas técnicas, nem sempre é possível integrá-las a produção em linha, quando se faz necessário o tratamento prévio da amostra. Os Métodos dos Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares*, PLS, em inglês) foram utilizados para relacionar as informações químicas contidas nos espectros.

Já Ungar (2012) estudou a separação e caracterização de amostras da carga da unidade de Coqueamento Retardado da RPBC (Refinaria Presidente Bernardes), com o intuito de criar um modelo, validar correlações e estudar estratégias de modelagem e simulação que atendam o rendimento e qualidade dos produtos requeridos. Para se obter o maior nível de detalhe molecular, foram utilizadas como técnicas de análise: espectroscopia por fluorescência para o óleo cru e espectrometria de massa por MALDI-TOF para os asfaltenos. Dessa forma, pode-se obter correlações matemáticas entre os espectros obtidos e as propriedades físicas mensuráveis em linha ($^{\circ}$ API, teor de asfaltenos e resíduo de carbono). Para fracionamento inicial de suas amostras para precipitação dos asfaltenos, foi utilizado o método conhecido como análise SARA de acordo com a norma ASTM D2007-93, o qual se baseia na diferença de solubilidade de cada uma das frações, por meio de cromatografia clássica de coluna aberta com o emprego da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Em seus resultados

obtidos através de técnicas estatísticas de redução de variáveis, os modelos gerados por PCR (*Principal Component Regression*) para os dados de fluorescência não foram satisfatórios, enquanto que aqueles por PLSR (*Partial Least Squares Regression*) tanto para fluorescência quanto para LDI-TOF, apresentaram boas correlações.

Ainda em alguns casos, aliado à técnica analítica, faz-se necessário criar modelos químicos que identifiquem a composição e o comportamento dessas misturas para que sejam determinadas as condições ideais de operação de cada processo, bem como a qualidade e o rendimento final do produto. Em Hu, Towler e Zhu (2001), a obtenção de informações moleculares detalhadas é derivada de uma matriz molecular baseada em séries homólogas de hidrocarbonetos, que inclui 10^8 moléculas diferentes. Este método foi obtido com base nas propriedades *bulk* e composição molecular das correntes da refinaria, divididas em parafinas, olefinas, naftênicos, aromáticos e heteroátomos. As moléculas que pertencem a série homóloga com o mesmo número de carbono são aglomeradas em um componente simples como elemento da matriz. Primeiro, determina-se a qual grupo esse componente pertence e, depois, o tipo de reatividade e propriedade físico-química da espécie. Contudo a matriz pode ser tão grande que pode causar problemas na extração de dados e na otimização, sendo melhor utilizada quando se conhece uma corrente específica, por exemplo, como a de gasolina. Os resultados mostraram que as informações moleculares podem melhorar o entendimento dentro da operação do refino.

No trabalho de Vilas (2012), foi proposto um método de determinação das famílias contidas nas frações pesadas de petróleo baseado em séries homólogas de estruturas moleculares conhecidas na literatura. Esta classificação foi feita com base no peso molecular dos diferentes compostos, utilizando dados obtidos na espectrometria de massa por MALDI-TOF. Ao final, foi gerado um banco de dados com algoritmo de busca em linguagem VBA. Este algoritmo compara os pesos moleculares obtidos por espectrometria de massa com os calculados para as séries homólogas. Apesar de identificar o peso individual de cada composto dentro de uma faixa de erro, este mecanismo de busca não consegue dar mais dados sobre uma amostra, por exemplo, dizer a classificação dos compostos orgânicos dentro da amostra em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos e identificar a classe homóloga (compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, oxissulfurados, nitrooxigenados ou que contenham apenas carbono e hidrogênio). Isso seria importante para identificar os compostos representativos de uma determinada fração de petróleo, o que, consequentemente,

auxiliaria na predição das propriedades da amostra.

Dando continuidade a esta mesma linha de estudo, Mei et al. (2017) desenvolveram um método de representação com base molecular dentro de um espaço de estado multidimensional, onde cada componente puro na mistura de petróleo é definido como uma variável de estado. Neste modelo, qualquer fração de petróleo pode ser representada geometricamente como um ponto num espaço de estado linear multidimensional, onde as variações de pressão, volume e temperatura não são consideradas. Para diminuir o espaço dimensional causado pelo grande número de isômeros, evitando assim a complexidade computacional, uma regra de aglomeração foi introduzida para agrupar todos os isômeros com o mesmo número de carbono dentro de um componente simples. Além deste, outro agrupamento foi realizado com base nas espécies homólogas com diferentes números de carbonos, considerando que a reatividade e a distribuição dos produtos fossem estimadas corretamente por uma combinação linear. Após a concepção dos agrupamentos, as misturas de hidrocarbonetos são representadas por uma série de vetores. Assim, um pseudo-componente destes agrupamentos pode ser interpretado como uma mistura de vários componentes especificados. Para obter a base das frações de petróleo e determinar os vetores independentes finitos por computação numérica, uma aproximação da factorização de matiz não negativa é empregada. Ao final, pode-se prever a distribuição de uma fração de petróleo (no caso, nafta) através da combinação linear. Além das técnicas de laboratório e computacionais, outros tipos de tecnologias estão sendo desenvolvidas para fazer a análise elementar do petróleo *in-situ*. Mullins et al. (2007) vincularam a petroleômica com técnicas de mapeamento químico do fluido no reservatório de petróleo conhecida como DFA (*Downhole Fluids Analysis*), chegando às seguintes conclusões: existe um gradiente gravitacional de asfalteno nos reservatórios; os asfaltenos estão presentes no óleo bruto como nanoagregados; as resinas não estão associadas ao asfalteno coloidal; e novos poços perfurados em grandes campos de reservatórios deve apresentar o mesmo gradiente. Essa técnica não apenas mensura as propriedades *bulk* do fluido, como densidade e composição mais precisa de leves e pesados em CO₂, C₁, C₂, C₃₋₅ e C₆₊, mas também a coloração (via densidade ótica do fluido) relacionada com os pesados (resinas e asfaltenos), em tempo real e na condição do poço. O DFA é uma tecnologia em rápido crescimento que, no entanto, só é fornecido pela Schlumberger.

Por fim, outros meios de caracterização de frações pesadas de petróleo estão sendo

estudados, como na dissertação de Winter (2007). Nessa, foi desenvolvida uma metodologia para caracterização de frações ultra pesadas de petróleo nacional, através da tecnologia de destilação molecular, realizando as seguintes etapas: familiarização com o processo de destilação molecular, incluindo experimentos com óleos lubrificantes, a fim de estabelecer uma metodologia robusta para o funcionamento do equipamento; condução dos experimentos com dois tipos de resíduos de petróleo utilizando o destilador molecular de filme descendente, obtendo-se frações ultra pesadas; caracterização dos destilados e resíduos (frações ultra pesadas) do processo de destilação molecular por diferentes métodos analíticos e determinação da curva de destilação (porcentagem em massa da corrente de destilado em função da temperatura) a partir de dados experimentais. A destilação molecular é um processo particular de evaporação, no qual ocorre em pressões extremamente baixas e baixas temperaturas, pois, nessa fase, a condição de decomposição térmica do material é praticamente nula. Como nesse processo as superfícies de evaporação e condensação estão separadas a uma distância do percurso livre médio das moléculas, o efeito do vapor gerado sobre o líquido não influencia na taxa de evaporação, chegando a conclusão que a destilação molecular como um processo e não como um equilíbrio.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo apresentam-se os aspectos necessários para o entendimento dos principais conceitos deste trabalho.

2.1. O PETRÓLEO

O Petróleo é uma substância oleosa, inflamável, com cheiro característico de aparência variável, passando por aspectos mais ou menos viscoso até tonalidades desde preto ao verde. São encontrados em rochas sedimentares na forma de gases (gás natural), líquidos (óleo cru), semissólidos (betume) ou sólidos (cera ou asfalto). Possui origem orgânica, sendo uma combinação complexa de moléculas de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos), e considera-se que esteja ligado a decomposição de seres que compõem o plâncton, causada pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias. Além disso, possuem moléculas de tamanho de cadeia variável, desde um átomo de carbono até 60 ou mais (BRASIL et al., 2012).

Sua composição elementar varia pouco, conforme mostrado na Tabela 1, o que pode ser explicado pelo fato de ser constituído por séries homólogas de hidrocarbonetos. Essas são séries de compostos químicos e orgânicos com propriedades químicas similares, cujos componentes diferem entre si por uma massa molecular relativa constante (CH_2).

Tabela 1 – Composição elementar média do petróleo

Elemento	% em massa
Carbono	83,0 a 87, 0
Hidrogênio	10,0 a 14,0
Enxofre	0,05 a 6,0
Nitrogênio	0,1 a 2,0
Oxigênio	0,05 a 1,5
Metais (Fe, Ni, V etc.)	<0,3

Fonte: Brasil et al. (2012) adaptado.

Os demais elementos presentes aparecem geralmente associados às moléculas de hidrocarbonetos e, normalmente, em maiores porcentagens nas frações mais pesadas do petróleo. Contudo, apesar da pequena variação em sua composição elementar, suas propriedades físicas podem variar bastante, de acordo com os diferentes tipos de compostos presentes, os quais podem ser divididos em duas grandes classes

(BRASIL et al., 2012):

- ✓ Hidrocarbonetos propriamente ditos: divididos em aromáticos ou alifáticos (sendo estes parafínicos, olefínicos, naftênicos, cicloalcenos e alcinos);
- ✓ Não hidrocarbonetos: que são compostos por resinas, asfaltenos e contaminantes orgânicos (compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organometálicos).

2.1.1. Classes do petróleo

As classes do petróleo são representadas conforme mostrado na Figura 2:

Fonte: Farah (2006) adaptado.

2.1.1.1. Aromáticos

Os aromáticos são hidrocarbonetos que contêm um ou mais anéis benzênicos (6 átomos de carbono formam um anel constituídos de ligações duplas ou simples que se alternam), com ou sem ramificações laterais, e sua presença no petróleo pode variar cerca de 20% na nafta e entre 20 a 50% no querosene. Podem ser do tipo monoaromáticos e poliaromáticos, quando se tem um ou mais anéis respectivamente.

No caso de poliaromáticos, os anéis podem estar na forma isolada, conjugada ou condensada. Os monoaromáticos de baixo peso molecular, como o benzeno xileno e tolueno estão presentes em pequena proporção na nafta. Aumentando o número de anéis, tendem a aparecer em frações mais pesadas do petróleo, como os tri e tetranucleares (3 e 4 anéis respectivamente). Nas frações mais pesadas, podem ocorrer compostos mistos, de núcleo aromático e naftênico, podendo chegar a 10% em peso dessas frações (FARAH, 2006).

2.1.1.2. Alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos são hidrocarbonetos com átomos de carbono estruturais em cadeias abertas, fechadas (cíclicas) e não aromáticas, classificados em alcanos ou parafínicos, alcenos ou olefínicos, alcinos, cicloalcanos ou naftênicos e cicloalcenos.

- ✓ Alcanos ou parafínicos: possuem fórmula geral C_nH_{2n+2} e são hidrocarbonetos saturados, sendo encontrados no petróleo na forma de hidrocarbonetos parafínicos normais (de cadeia reta) ou ramificados (alguns dos quais são classificados como isoalcanos ou isoparafinas). O mais simples é o metano que é constituído por um átomo de carbono ligado a quatro átomos de hidrogênio.
- ✓ Alcenos ou olefínicos: apresentam uma ou mais duplas ligações entre átomos de carbono. São hidrocarbonetos presentes no petróleo apenas em teores muito baixos, pois a dupla ligação lhes dá alta instabilidade (são extremamente reativos). Entretanto, aparecem nos derivados durante o refino, sendo comum encontrá-los como dienos (duas duplas ligações). A fórmula geral é representada pela expressão C_nH_{2n} .
- ✓ Alcinos: são hidrocarbonetos alifáticos insaturados, ou seja, são formados por cadeias carbônicas abertas (acíclicas) constituídas de ligações triplas. A Fórmula geral desses compostos é C_nH_{2n-2} , mas sua presença é incomum no petróleo.
- ✓ Cicloalcanos ou Naftênicos: de fórmula geral C_nH_{2n} , são hidrocarbonetos também saturados, estando presentes no petróleo com estruturas naftênicas de um ou mais ciclos (de 5 ou 6 átomos de carbono) que podem aparecer na forma condensada e possuir ramificações laterais saturadas.
- ✓ Cicloalcenos: são hidrocarbonetos insaturados, formados por ligação dupla, os

quais apresentam cadeia carbônica fechada (cíclica). Sua fórmula geral é representada pela expressão C_nH_{2n-2} .

2.1.1.3. Resinas e Asfaltenos

Estes compostos possuem estruturas moleculares ricas em heteroátomos (de S, N, O e metais), formadas por anéis aromáticos condensados ligados a anéis naftênicos (até 20 anéis) e cadeias laterais parafínicas (BRASIL et al., 2012). São os compostos mais pesados e polares presentes nos óleos brutos que causam acréscimo em sua viscosidade, tornando mais difícil o transporte e processamento (QUITERO, 2009).

A distinção entre resinas e asfaltenos é feita a partir do método de separação empregado. Os asfaltenos são insolúveis em solventes parafínicos, com o n-pentano, n-hexano ou n-heptano. Na metodologia ASTM D6560, por exemplo, os asfaltenos são definidos como a fração livre de parafinas que é insolúvel em n-pentano, porém solúvel em tolueno e benzeno a quente, enquanto que as resinas são frações insolúveis em propano, mas solúveis em n-pentano.

A Figura 3 mostra um exemplo de separação SARA utilizando n-heptano como solvente.

Fonte: Farah (2006) adaptado.

Outra característica das resinas e dos asfaltenos é a alta relação atômica Carbono/Hidrogênio (C/H), variando de 0,79 a 0,86, e alta porcentagem em peso de

S, N e O, da faixa de 6,9 a 7,3% (FARAH, 2006). Entretanto, para os asfaltenos, valores diferentes dessa faixa de C/H podem ser encontrados, como mostrado em Oliveira (2013), onde foram identificados valores entre 0,83 a 0,94. Essas variações podem ocorrer em regiões de heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre, onde os mesmos aparecem de forma bem característica. O nitrogênio, por exemplo, ocorre nos asfaltenos em vários tipos de cadeias heterocíclicas, enquanto que o oxigênio pode ser identificado na forma carboxílica, fenólica e cetônica. Já o enxofre aparece em forma de tióis, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e naftebenzotiofenos, bem como em sistemas sulfídricos como, alquil-aril, aril-aril e alquil-alquil.

Sabbah (2011) mostrou a relação H/C comparada ao índice de estabilidade de asfaltenos, analisados em SPI L²-MS (que significa fótons de ionização única com duas etapas de espectrometria de massa, sendo uma por ionização a laser e outra por dessorção a laser), de acordo com a Figura 4. Nesse caso, o índice de estabilidade é igual ao peso molecular médio na menor energia do pulso do laser de ionização dividido pelo peso molecular médio na maior energia do pulso do laser de ionização. Os compostos com um único núcleo aromático possuem elevada estabilidade, independentemente da relação H/C, semelhantes aos asfaltenos. Já os compostos com 2 ou 3 núcleos aromáticos são encontrados em estabilidades mais baixas do que os asfaltenos.

Figura 4 – Índice de estabilidade x razão H/C

Fonte: Sabbah (2011) adaptada.

Para as resinas a variação da relação H/C pode chegar de 1,27 a 1,69 (ANDERSEN; SPEIGHT, 2001).

Embora seja importante o conhecimento das características das resinas e dos asfaltenos para a sua adequada manipulação nos processos de refino, não se sabe o suficiente a respeito de suas estruturas moleculares e reatividades, dentre outras propriedades associadas. Além disso, é possível encontrar na literatura diferentes valores para a massa molecular média desses compostos, devido às especificidades de cada fonte de petróleo e às diferenças das técnicas analíticas usadas (UNGAR, 2012). Isso pode ocorrer, porque tais substâncias possuem em sua estrutura (FARAH, 2006):

- ✓ unidade básica de poliaromático pericondensado, de peso molecular entre 500 e 1.000 e tamanho entre 8 e 15 Angstrons;
- ✓ essas unidades podem superpor-se em até 5 camadas, formando partículas por associação intermolecular ou intramolecular de peso molecular entre 1.000 e 5.000 e tamanho de 15 a 20 Angstrons;
- ✓ essas moléculas podem agregar-se para formar emulsões ou micelas, com peso molecular de 50.000 ou mais e tamanho entre 40 e 50 Angstrons.

Comparando-se as resinas com os asfaltenos, as primeiras possuem núcleo aromático de menor tamanho e número, o que reduz a possibilidade de ligações

intermoleculares. Além disso, as resinas não são estáveis, decompondo-se sob a ação do ar e da luz solar, que, quando aquecidas, produzem hidrocarbonetos e asfaltenos por dismutação (FARAH, 2006).

2.1.1.4. *Contaminantes orgânicos*

Os contaminantes orgânicos são substâncias não hidrocarbonetos, constituídas praticamente de carbono e hidrogênio, mas que contêm heteroátomos em suas estruturas. Estão distribuídos em todas as faixas de ebulição do petróleo, embora se concentrem nas frações mais pesadas. São considerados contaminantes, uma vez que podem causar efeitos indesejáveis, como emissão de poluentes, redução de desempenho dos derivados e corrosão nas unidades de processo de refino.

Podem ser considerados como contaminantes orgânicos, os compostos: sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos (BRASIL et al., 2012).

- ✓ Compostos sulfurados: o enxofre pode ocorrer no petróleo na forma de mercaptans, sulfetos, polisulfetos, enxofre em anéis (benzotiofenos e derivados), moléculas policíclicas contendo N ou O, ácido sulfídrico (H_2S) e enxofre elementar, como mostra a Figura 5. É o maior contaminante presente no petróleo.

Figura 5 – Constituição do Petróleo: compostos sulfurados

Fonte: Farah (2006).

- ✓ Compostos nitrogenados: Estão presentes no petróleo em quase sua totalidade na forma orgânica, podendo, às vezes, transformar-se em NH_3 por hidrotratamento (ataque com H_2 às ligações C-N). De modo geral, são responsáveis pelo envenenamento de catalisadores. Por oxidação, podem dar coloração aos derivados do petróleo e por aquecimento tendem a se degradar formando depósitos (FARAH, 2006).

São classificados por: básicos (piridinas, quinolinas); não básicos (pirróis, indóis e porfinas); e policíclicos contendo S ou O e metais. Algumas destas classes estão identificadas na Figura 6:

Figura 6 – Constituição do Petróleo: compostos nitrogenados

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

- ✓ Compostos oxigenados: Aparecem desde formas mais complexas a mais simples, podendo ocorrer como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, éteres, cetonas e benzofuranos (Figura 7). Podem ser responsáveis pelo odor e por formação de gomas nas frações de petróleo.

Figura 7 – Constituição do Petróleo: compostos oxigenados

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

2.1.1.5. Compostos Metálicos

São compostos que se apresentam no petróleo de duas formas: como sais inorgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo ou na forma de compostos organometálicos. Os do primeiro tipo são facilmente removidos do petróleo durante o processo de dessalgação, enquanto os organometálicos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo, apresentando forma geral bem complexa (exemplo, os quelatos da porfirina). Possíveis metais encontrados no petróleo são: Fe, Zn, Cu, Pb, As, Mo, Co, Mn, Cr, Na, Ni e V, sendo os dois últimos os de maior incidência.

Além disto, podem ser responsáveis pelo envenenamento de catalisadores, ataque a tubos de fornos pela presença de óxido de vanádio e redução do ponto de fusão de combustíveis em fornos refratários pela presença de sódio (FARAH, 2006).

2.1.2. Classificação do petróleo

Tanto os geoquímicos quanto os refinadores têm interesse na classificação do petróleo de acordo com os seus constituintes, com o objetivo de medir o grau de degradação do óleo ou conhecer a quantidade, composição ou propriedades físicas que podem ser obtidas. Dessa forma, óleos parafínicos, por exemplo, são excelentes na produção de querosene de aviação, diesel, lubrificante, enquanto que óleos aromáticos são mais indicados na produção de gasolina, solventes e aromáticos (THOMAS et al., 2004).

Assim, a classificação do petróleo se faz de acordo com a Tabela 2, que mostra também a sua constituição e localidades onde pode ser encontrado.

Tabela 2 – Classificação do Petróleo

Classe	Constituído por	Localidade
Parafínica	75% ou mais de parafinas; <10% de asfaltenos e resinas; óleos leves, fluidos ou de alto ponto de fluidez (densidade <0,86).	Nordeste Brasileiro
Parafínico-naftênica	50-70% de parafinas; 20% a 40% de naftênicos; 5 a 15% de resinas e asfaltenos; teor de enxofre <1%.	Bacia de Campos (RJ)
Naftênica	70% ou mais de naftênicos.	Rússia, Mar do Norte e América do Sul (é o menos comum)
Aromática intermediária	50% ou mais de hidrocarbonetos aromáticos; 10-30% de resinas e asfaltenos; >1% de enxofre. (pesados, de densidade maior que 0,86).	Oriente Médio, África ocidental, Venezuela, Califórnia e Mediterrâneo
Aromático-naftênica	35% ou mais de naftênicos; 25% ou mais de resinas e asfaltenos.	África do Sul
Aromático-asfáltica	35% ou mais de resinas e asfaltenos.	Venezuela (resultante da alteração de óleos aromáticos intermediários), Canadá e sul da França

Fonte: Thomas et al. (2004) adaptado.

2.2. ESPECTROMETRIA DE MASSA

A técnica de espectrometria de massa é ideal para identificação e caracterização de compostos mais pesados do petróleo, conforme já mencionado no capítulo Revisão da Literatura. É uma técnica analítica física utilizada para detectar e identificar moléculas por meio da medição da sua massa. O princípio básico para esta técnica é criar íons de compostos orgânicos, separá-los de acordo com a sua razão de massa/carga (m/z) e detectá-los quantitativa e qualitativamente, gerando um gráfico da razão m/z versus abundância (frequência). No espectrômetro de massa, geralmente, a carga z é unitária, de maneira que a escala é calibrada em Dalton ou em unidade de massa atômica.

Na Figura 8, é apresentado um diagrama de blocos com as partes básicas de um espectrômetro de massas. A entrada (que pode ser a pressão atmosférica ou a vácuo) é o local de transferência da amostra para o interior da câmara de vácuo do equipamento. Na fonte de ionização, as moléculas da amostra são volatilizadas, ionizadas em fase gasosa e aceleradas para o analisador de massas. Dentro do analisador de massas ocorre a separação dos íons moleculares conforme a razão massa/carga. Após a separação, o detector transforma a corrente de íons em sinais elétricos para serem interpretados e processados na etapa de tratamento dos dados (GROSS, 2011). Os resultados provenientes dessa etapa são armazenados em computador e processados por programas desenvolvidos, em geral, pelo fabricante do equipamento. Após a entrada da amostra, em todas as etapas é requerido um percurso livre de colisão para os íons, sendo necessário o funcionamento sob condição de alto vácuo.

Fonte: Gross (2011) adaptado.

Embora existam vários métodos de análise e de detecção das amostras, a etapa de

ionização é aquela com maior número de métodos. Isso se deve aos tipos variados de amostra e às espécies de interesse.

Os métodos mais comuns na etapa de introdução de amostra no espectrômetro de massa são por inserção direta e infusão direta.

Já na fonte de íons, os componentes da amostra são convertidos em íons através de agentes ionizantes, que podem ser por: elétrons (*Electron Ionization*, EI, em inglês), químico (*Chemical Ionization*, CI, em inglês), bombardeio atômico rápido (*Fast Atom Bombardment*, FAB, em inglês), química à pressão atmosférica (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*, APCI, em inglês), espalhamento de elétrons (*Eletrospray Ionization*, ESI, em inglês), matriz assistida a laser (*Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization*, MALDI, em inglês), dentre outros.

Na etapa de análise de massa, os analisadores podem ser de baixa resolução (quadrupolo (Q), iontrap 3D (IT) ou linear (LIT)) e de alta resolução (o setor magnético acoplado com um setor elétrico, o tempo de voo (Time-of-flight, TOF, em inglês), a de Transformada de Fourier de Ressonância Cíclotron de Íons (FT-ICR) e o Orbitrap).

Alguns termos utilizados na espectrometria de massa são importantes na interpretação dos resultados, sendo relacionados a seguir:

- ✓ pico base: é o pico com a intensidade relativa de 100%, representando íon mais abundante do espectro de massa;
- ✓ íon molecular: íon com mesma massa nominal da molécula neutra;
- ✓ massa: medida em Dalton ou em u.m.a (unidade de massa atômica);
- ✓ razão massa-carga (m/z): refere-se à massa do íon;
- ✓ abundância absoluta: resposta do sistema de detecção.
- ✓ Resolução (Δm): é a capacidade do equipamento em separar os feixes de íons com razão m/z diferente.

2.3. ESPECTRO DE MASSA X MASSA MOLECULAR

No espectrômetro de massa, ao pico mais intenso (pico-base), atribui-se o valor de 100% e as intensidades dos outros picos são indicadas em valores proporcionais, como porcentagem do pico-base.

Para os equipamentos de baixa resolução, as massas dos íons calculados são dadas em valores inteiros mais próximos da massa atômica dos constituintes. Para os átomos mais comuns encontrados em moléculas orgânicas, os valores inteiros mais

próximos são: H= 1, C=12, N=14, O=16 e S=32.

Como exemplo, no espectro de massa da amônia, têm-se picos de $m/z=14$ ($[N]^+$), 15 ($[NH]^+$), 16 ($[NH_2]^+$), 17 ($[NH_3]^+$), que correspondem aos íons moleculares e fragmentos de massa pela desintegração molecular dos íons (devido ao excesso de energia extra que o íon recebe da fonte de íons). No caso da amônia, o pico base é o próprio íon molecular, mas nem sempre isso ocorre, porque, muitas vezes, o íon molecular fragmenta-se tão rapidamente que algum outro íon com m/z menor pode tornar-se o pico base.

Contudo, para equipamentos de alta resolução, os valores de m/z podem ser medidos com alta precisão (várias casas decimais), tornando-se um método extremamente preciso para determinar pesos moleculares. Em muitos casos, dependendo da resolução do equipamento, pode-se também determinar as fórmulas moleculares, uma vez que as massas reais das partículas não são inteiras (SOLOMONS, 1983).

Nesse contexto, surgiram diversos termos relacionados às análises precisas de massa e, muitas vezes, são empregados de forma incorreta ou inconsistente.

A seguir, são apresentados os termos como unidade de massa atômica, massa molecular nominal, massa molecular exata, defeito de massa e exatidão de massa.

2.3.1. Unidade de Massa Atômica (u.m.a)

De acordo com Brenton e Godfrey (2010), a unidade de massa atômica, apesar de ser largamente utilizada, é incorreta, pois refere-se à definição prévia de massa atômica baseada na décima sexta parte de massa do átomo de Oxigênio 16 (^{16}O). Essa unidade foi substituída no final da década de 60, quando a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e a IUPAP (*International Union of Pure and Applied Physics*) concordaram em definir que “o mol é o somatório de substâncias de um sistema, que contém o maior número de entidades elementares, como existem átomos de Carbono 12 em 0,012 kg; seu símbolo é mol”. Dessa forma, a u.m.a. foi unificada com a massa atômica (u), que é a massa de um átomo, correspondente ao valor de $1,66054002 \times 10^{-27}$ kg.

2.3.2. Massa molecular nominal

A massa molecular nominal é definida como o somatório das massas unitárias dos

isótopos mais abundantes de uma molécula. Dois íons que apresentam a mesma relação m/z podem ser considerados isóbaros. Como exemplo tem-se a molécula de N_2 que possui o mesmo peso molecular que C_2H_4 , no valor igual a 28 u.

Analísadores de massa de baixa resolução não são capazes de distinguir essas duas moléculas através da relação m/z .

2.3.3. Massa molecular exata

A massa molecular exata difere da nominal, pois utiliza a soma das massas exatas dos isótopos naturalmente mais abundantes. Ou seja, a massa molecular exata é o somatório das massas do núcleo (e energia de ligação) com os elétrons.

Dessa forma, a massa exata para a molécula de N_2 equivale a 28,00614 u enquanto que para a molécula de C_2H_4 é 28.03130 u. Dessa forma, moléculas de mesma massa molecular nominal diferem em sua massa molecular exata.

2.3.4. Defeito de Massa

A diferença entre a massa molecular nominal e a massa molecular exata é o defeito de massa. O átomo de oxigênio ^{16}O , por exemplo, possui oito elétrons, oito prótons e oito nêutrons de massas individuais iguais a 0,000548579903, 1,007276470 e 1,008664904, respectivamente. Multiplicando e somando os valores pelas quantidades, chega-se ao valor de 16,131919633 u que difere da massa experimental de 15,994915 u. A diferença existente é transformada na energia de ligação nuclear necessária para manter os prótons e os nêutrons no núcleo atômico. Esta energia é liberada durante a formação do núcleo e se o núcleo for dividido em pedaços.

Cada átomo possui uma quantidade diferente de energia liberada, tornando o defeito de massa específico para cada átomo.

2.3.5. Exatidão de massas

A exatidão de massas é definida pela menor diferença possível entre o valor da massa experimental e a teórica. Se, de maneira ideal, a medida da massa experimental pode chegar à medida da massa exata, através do defeito de massa, obtêm-se uma única

fórmula molecular empírica.

2.3.6. Massa molecular média

A massa molecular média M é definida pela expressão:

$$M = \sum x_i \cdot M_i \quad (1)$$

Onde M_i e x_i são respectivamente a massa molecular e a fração molecular do componente i .

Como as frações de petróleo são misturas de hidrocarbonetos, a massa molecular de uma mistura pode ser definida pelo seu valor médio. Todavia, para frações complexa e pesadas, este conhecimento não é possível devido ao elevado número de componentes na mistura. Nesse caso, as medidas experimentais tornam-se mais importante do que a exata composição de todos os compostos (VILAS, 2012).

2.4. LIGAÇÃO DUPLA EQUIVALENTE

Pela grande complexidade molecular do petróleo, a caracterização molecular de frações de petróleo, baseada apenas na massa exata, pode levar a resultados errôneos, identificando combinações de átomos improváveis. Por isso, faz-se necessário utilizar outras estratégias para obtenção da fórmula molecular.

A ligação dupla equivalente, DBE (*Doble Bond Equivalent*), é o número de anéis e duplas ligações (ligações π) envolvendo o átomo de carbono. Cada anel ou dupla ligação resulta na perda de dois átomos de hidrogênio, sendo definido a partir da fórmula empírica $C_cH_hO_oS_sN_n$ como (MARSHALL; RODGERS, 2008):

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

Onde c é o número de átomos de Carbono, h o de hidrogênio e n o de nitrogênio.

Por exemplo, uma molécula de propileno (C_3H_6) possui 3 átomos de carbono e 6 de hidrogênio e o seu DBE calculado é igual a 1 ($3 - 6/2 + 1$).

Os valores encontrados para o DBE são números inteiros e não negativos.

É importante realizar o cálculo do DBE antes de analisar os grupos funcionais desconhecidos, pois ele oferece informações sobre a molécula, diminuindo as opções dos grupos funcionais.

3. MÉTODOS

O método proposto neste trabalho identifica as classes presentes nas frações de petróleo (saturados, resinas, asfaltenos e aromáticos) e sua provável composição molecular (compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, sulfo-oxigenados, nitro-oxigenados e hidrocarbonetos), através de correlações dos pesos moleculares, razão Hidrogênio/ Carbono (H/C) e parâmetro DBE. Com essas correlações, um modelo e um banco de dados em Excel foram desenvolvidos para caracterizar o óleo analisado. O diagrama da Figura 9 apresenta as etapas desenvolvidas para a construção do banco de dados e modelo para identificação final do composto:

Figura 9 – Diagrama de desenvolvimento do banco de dados

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

De maneira geral, as etapas incluem:

- ✓ definição do erro experimental;
- ✓ identificação das séries homologas;
- ✓ identificação das relações DBE e DBE/C;
- ✓ identificação da relação H/C;
- ✓ execução da Rotina em VBA no Excel.

Os detalhes de cada etapa podem ser visualizados nos itens a seguir.

3.1. DEFINIÇÃO DO ERRO EXPERIMENTAL

O banco de dados construído é capaz de identificar, de maneira geral, as possíveis classes de compostos de acordo com a massa molecular experimental obtida.

Os dados experimentais utilizados neste trabalho foram obtidos através da análise de espectrometria de massa de amostras de resíduo de vácuo realizadas por Ungar (2012), utilizando o equipamento MALDI-TOF *Shimadzu Axima Confidence*. Nestas amostras, o °API varia de 8,0431 a 11,5793 e o conteúdo de asfalto varia de 3,804% a 6,0757%.

Os espectros de massa obtidos mostram a relação massa/ carga (m/z) *versus* a intensidade relativa da espécie iônica. Na análise de Ungar (2012), o espectrômetro foi aferido para retirar a carga de um próton (equivalente ao H^+). Por este motivo, no banco de dados, o peso molecular deste próton é adicionado a cada peso molecular experimental de cada composto da amostra.

Além disso, toda a análise experimental está sujeita ao erro de calibração do equipamento, que pode ser calculado da seguinte forma:

$$error = \frac{m}{\Delta m} \quad (3)$$

Onde m é o peso molecular experimental do composto e Δm é a resolução do equipamento.

Para uma amostra contendo asfaltenos, o peso molecular dos compostos de asfalto varia de 300 a 1400 Da, com a maior parte concentrada entre 400 e 800 Da (MARSHALL; RODGERS, 2008).

O MALDI-TOF Shimadzu Axima Confidence tem resolução entre 2000 e 3000. Para

as amostras do trabalho de Ungar (2012), definiu-se um erro experimental de 1 Da (+/- 0,5) para qualquer peso molecular M .

3.2. IDENTIFICAÇÃO DAS SÉRIES HOMÓLOGAS

Mendez e Bruzual (2003) relacionaram uma lista de várias séries homólogas identificadas em um escâner de massa de alta resolução, ocasionalmente aplicável para petróleo, carvão liquefeito, petróleo de xisto e correntes de refinaria (Tabela 3). As séries homólogas são compostos de propriedades químicas similares, mas que diferem entre si por repetições de unidades metilênicas (CH_2).

Tabela 3 – Série de tipos de compostos homólogos encontrados no Petróleo

Classe	Tipos de compostos Range em fórmulas gerais	Tipos
Hidrocarbonetos	C_nH_{2n} a $\text{C}_n\text{H}_{2n-52}$	27
Compostos Sulfurados	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-42}\text{S}$	23
	$\text{C}_n\text{H}_{2n-12}\text{S}_2$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-30}\text{S}_2$	11
Compostos Oxisulfurados	$\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{SO}$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-30}\text{SO}$	11
	$\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{SO}_2$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-18}\text{SO}_2$	5
	$\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{SO}_3$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-20}\text{SO}_3$	6
Compostos Nitrogenados	$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{N}$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-51}\text{N}$	25
	$\text{C}_n\text{H}_{2n-12}\text{N}_2$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-26}\text{N}_2$	8
	$\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{N}_3$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-11}\text{N}_3$	4
Compostos Oxigenados	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-50}$	25
	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-46}\text{O}_2$	19
	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_3$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-32}\text{O}_3$	14
	$\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_4$ a $\text{C}_n\text{H}_{2n-20}\text{O}_4$	7
Compostos Oxinitrogenados	$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{NO}$ a $\text{C}_2\text{H}_{2n-41}\text{NO}$	18
		203

Fonte: Mendez e Bruzual (2003) adaptado.

Trabalhos como de Sugumaran et al. (2015) e Middleditch (1979), relacionam detalhadamente algumas classes de hidrocarbonetos presentes em frações petróleo. Dessa forma, pode-se criar uma tabela (identificada no apêndice A) com fórmula geral de cada série homóloga e o menor número de átomos de carbono presente em uma determinada série homóloga para que se encontre um composto existente. Adicionalmente, alguns compostos foram identificados em publicações nos bancos de dados PUBCHEM (2017) e CHEMSPIDER (2017).

3.3. IDENTIFICAÇÃO DAS RELAÇÕES DBE E DBE/C

As restrições do DBE são definidas por limites de valores mínimo e máximo. O valor mínimo do DBE considera que, para as moléculas saturadas, o número máximo de Hidrogênio e Carbono é delimitado pela fórmula C_nH_{2n+2} , onde:

$$DBE = n - \frac{2n+2}{2} + 1 = 0 \quad (4)$$

Onde n é igual ao número de Carbonos.

O valor de DBE igual a zero já era de se esperar, pois o DBE está relacionado ao número de duplas ligações e anéis de uma molécula, não podendo ter o valor negativo.

Já o valor máximo do DBE é estabelecido pela rara existência de ligações com hibridização sp em compostos presentes no petróleo devido a sua instabilidade. A hibridização do tipo sp ocorre quando o átomo de carbono estabelece uma ligação tripla e uma simples ou duas duplas. Como crescimento do DBE é proporcional ao aumento de número de carbonos, o valor máximo estabelecido experimentalmente é da ordem de 40 unidades (MCKENNA, 2010).

A relação DBE/C máxima é equivalente ao valor de 1,0 (CORILO, 2011). Ou seja, para um composto de fórmula $C_nH_{2n-51}N$, por exemplo, o valor do DBE dado pela eq.(2) é igual a 27. Pela tabela do Apêndice A, a menor quantidade de Carbono que já foi identificada no composto $C_nH_{2n-51}N$ é de 36 átomos, resultando no valor de DBE/C igual a 0,8. Caso houvesse a possibilidade de encontrar moléculas para a fórmula $C_nH_{2n-51}N$ com número de carbonos menor que 36, $n=21$ por exemplo, o valor de DBE/C seria de 1,3. Como não há esta possibilidade, e de maneira geral, o valor de DBE/C é limitado ao valor máximo de 1 para todos os compostos.

3.4. IDENTIFICAÇÃO DA RELAÇÃO H/C

Outra forma de classificar os compostos orgânicos é através da relação H/C que reflete a aromaticidade de um composto orgânico (quanto mais aromático, menor a quantidade de hidrogênio na molécula e maior o número de ligações π). Encontram-se na literatura, valores para a relação H/C para as frações de petróleo, conforme

apresentado na Tabela 4:

Tabela 4 – Relação H/C presente na literatura

Classe	Valor H/C	Fonte
Asfaltenos	1,15 +/-0,05	Sabbah (2011).
	1,0 a 1,21	Ancheyta, Trejo e Rana (2009)
	1,03 a 1,07	Chen (2012)
Resinas	1,27 a 1,69	Andersen e Speight (2001)
	1,26 a 1,47	Chen (2012)
Saturados	1,85 a 1,94	Chen (2012)
Aromáticos	1,42 a 1,65	Chen (2012)

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A Tabela 4 mostra relações H/C encontradas na literatura para identificação de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos.

Para a classificação dos compostos em SARA no banco de dados foram consideradas as seguintes premissas:

- ✓ Saturados: Foram considerados todos os hidrocarbonetos parafínicos (C_nH_{2n+2}) e naftênicos (C_nH_{2n}).
- ✓ Aromáticos: Foram considerados os demais hidrocarbonetos que não são saturados (C_nH_{2n-4} em diante).
- ✓ Resinas: todos os compostos com heteroátomos, cuja relação H/C está acima de 1,26 e peso molecular acima de 150 Da.
- ✓ Asfaltenos: todos os compostos com heteroátomos, cuja relação H/C é inferior está abaixo de 1,26 e peso molecular acima de 150 Da.
- ✓ Não se enquadram na classificação SARA: todos os compostos com heteroátomos, cujo peso molecular está abaixo de 150 Da.

Os alcinos (C_nH_{2n-2}), por não serem frequentes no óleo bruto, não foram considerados no banco de dados.

3.5. BANCO DE DADOS E ROTINA DE BUSCA

O banco de dados foi desenvolvido no Microsoft Excel. Em sua construção foi incorporada uma rotina de busca através de macro desenvolvida na linguagem de programação do VBA (*Visual Basic for Applications*).

Todos os parâmetros utilizados para a seleção do composto foram ajustados tendo como base amostras experimentais. O arquivo de entrada utilizado é um arquivo de relações m/z (lembrando que a amostra foi protonada) *versus* intensidade que foi exportado do resultado da análise de espectrometria de massa para o Excel.

Para identificar os compostos de uma dada amostra no banco de dados, a rotina em VBA funciona da seguinte forma: após a inclusão do peso molecular experimental no programa em Excel (acrescentando a massa de um próton H^+ as relações m/z), a rotina em VBA busca no banco de dados teórico todos os possíveis compostos dentro da faixa de erro experimental. Após esta etapa, todas as possíveis fórmulas químicas (selecionadas pela inclusão das séries homólogas, relações H/C , DBE e DBE/C) são exibidas. A Figura 10 mostra as etapas de identificação do composto.

Figura 10 – Diagrama detalhado de identificação do composto

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Para a identificação final da fórmula molecular, a rotina do banco de dados foi desenvolvida para selecionar os compostos, para os quais a classificação SARA e a composição estão presentes em maior quantidade. Se mais de uma classificação e composição forem escolhidas, a rotina seleciona e exibe a fórmula molecular dos compostos de menor diferença entre o peso molecular experimental e teórico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As primeiras etapas para execução do banco de dados foram a inserção das séries homólogas e a criação da matriz atômica de C, H, N, O e S para o cálculo da massa molecular teórica. A Figura 11 mostra, como exemplo, esta disposição para alguns dos hidrocarbonetos C_nH_{2n+2} :

Figura 11 – Matriz atômica do banco de dados

SÉRIE HOMÓLOGA	# C MIN	# C	# H	# O	# N	# S	COMPOSTO	PESO MOLECULAR
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	1	4	0	0	0	C1H4	16,031
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	2	6	0	0	0	C2H6	30,047
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	3	8	0	0	0	C3H8	44,063
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	4	10	0	0	0	C4H10	58,078
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	5	12	0	0	0	C5H12	72,094
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	6	14	0	0	0	C6H14	86,110
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	7	16	0	0	0	C7H16	100,125
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	8	18	0	0	0	C8H18	114,141
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	9	20	0	0	0	C9H20	128,157
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	10	22	0	0	0	C10H22	142,172
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	11	24	0	0	0	C11H24	156,188
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	12	26	0	0	0	C12H26	170,203
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	13	28	0	0	0	C13H28	184,219
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	14	30	0	0	0	C14H30	198,235
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	15	32	0	0	0	C15H32	212,250
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	16	34	0	0	0	C16H34	226,266
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	17	36	0	0	0	C17H36	240,282
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	18	38	0	0	0	C18H38	254,297
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	19	40	0	0	0	C19H40	268,313
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	20	42	0	0	0	C20H42	282,329
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	21	44	0	0	0	C21H44	296,344
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	22	46	0	0	0	C22H46	310,360
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	23	48	0	0	0	C23H48	324,376
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	24	50	0	0	0	C24H50	338,391
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	25	52	0	0	0	C25H52	352,407
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	26	54	0	0	0	C26H54	366,423
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	27	56	0	0	0	C27H56	380,438
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	28	58	0	0	0	C28H58	394,454
C_nH_{2n+2}	$n \geq 1$	29	60	0	0	0	C29H60	408,470

Após a montagem da matriz, calculou-se os parâmetros DBE e DBE/C. Para os cálculos dessas variáveis e construção do banco de dados, foram considerados até 100 carbonos ($n=100$) o número máximo de carbonos presente no composto.

As figuras presentes no apêndice B (exemplificadas na Figura 12) mostram os resultados do cálculo do DBE, em função das séries homólogas, e do DBE/C, considerando, como exemplo, até 27 átomos de carbonos. Como pode ser visto na Figura 12, a coluna n° de carbono informa o número mínimo de carbono para existência de um determinado composto, a coluna DBE exhibe os valores do número de duplas ligações equivalentes calculados e as colunas de 1 a 27 mostram os valores do DBE/C, variando de 1 a 27 átomos de carbono. De acordo com a explanação realizada no capítulo anterior, para a relação DBE/C ser válida, é necessário que os

valores de DBE/C estejam entre 0 e 1. Portanto, a relação DBE/C começa a ser válida quando o número de carbonos é igual ou maior que valor do DBE da série homóloga ($n^{\circ} C \geq DBE$) e o valor de DBE/C se iguala a 1 (identificadas nas colunas de 1 a 27 pelas colunas não destacadas em vermelho).

Figura 12 – Figura B.1 do Apêndice B

Série homóloga	Fórmula	nº de C	DBE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
hidrocarbonetos	C _n H _{2n+2}	1	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
hidrocarbonetos	C _n H _{2n}	2	1	1,0	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-2}	2	2	2,0	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-4}	5	3	3,0	1,5	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-6}	6	4	4,0	2,0	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-8}	9	5	5,0	2,5	1,7	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-10}	9	6	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-12}	10	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-14}	12	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-16}	12	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-18}	14	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-20}	15	11	11,0	5,5	3,7	2,8	2,2	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-22}	16	12	12,0	6,0	4,0	3,0	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-24}	18	13	13,0	6,5	4,3	3,3	2,6	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-26}	18	14	14,0	7,0	4,7	3,5	2,8	2,3	2,0	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-28}	20	15	15,0	7,5	5,0	3,8	3,0	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-30}	22	16	16,0	8,0	5,3	4,0	3,2	2,7	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-32}	22	17	17,0	8,5	5,7	4,3	3,4	2,8	2,4	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-34}	24	18	18,0	9,0	6,0	4,5	3,6	3,0	2,6	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-36}	24	19	19,0	9,5	6,3	4,8	3,8	3,2	2,7	2,4	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-38}	26	20	20,0	10,0	6,7	5,0	4,0	3,3	2,9	2,5	2,2	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-40}	28	21	21,0	10,5	7,0	5,3	4,2	3,5	3,0	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-42}	28	22	22,0	11,0	7,3	5,5	4,4	3,7	3,1	2,8	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-44}	30	23	23,0	11,5	7,7	5,8	4,6	3,8	3,3	2,9	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-46}	30	24	24,0	12,0	8,0	6,0	4,8	4,0	3,4	3,0	2,7	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-48}	30	25	25,0	12,5	8,3	6,3	5,0	4,2	3,6	3,1	2,8	2,5	2,3	2,1	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-50}	32	26	26,0	13,0	8,7	6,5	5,2	4,3	3,7	3,3	2,9	2,6	2,4	2,2	2,0	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0
hidrocarbonetos	C _n H _{2n-52}	32	27	27,0	13,5	9,0	6,8	5,4	4,5	3,9	3,4	3,0	2,7	2,5	2,3	2,1	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0

O conceito anterior é válido para a maioria das séries homólogas e é utilizado como parâmetro de verificação dos compostos inseridos no banco de dados. Contudo, identificou-se que em seis séries homólogas, o número mínimo de carbono existente é menor que o valor do DBE, conforme Tabela 5:

Tabela 5 – Resultados: séries homólogas com valores de DBE/C acima de 1

Série homóloga	Fórmula	Nº min de C	DBE	DBE/C
Compostos nitrogenados 2	C _n H _{2n-22} N ₂	12	13	1,1
Compostos nitrogenados 3	C _n H _{2n-5} N ₃	4	5	1,3
Compostos nitrogenados 3	C _n H _{2n-7} N ₃	5	6	1,2
Compostos nitrogenados 3	C _n H _{2n-9} N ₃	6	7	1,2
Compostos nitrogenados 3	C _n H _{2n-11} N ₃	7	8	1,1
Compostos oxinitrogenados	C _n H _{2n-7} NO	4	5	1,3

Isso significa que para essas séries homólogas, a relação válida de DBE/C é maior do que 1 (variando entre 1,1 e 1,3), por causa maior quantidade de ligações com hibridização *sp* e, como já mencionado no capítulo anterior, são compostos de rara presença no petróleo devido sua instabilidade. Exemplos de estruturas com n° mínimo de C das fórmulas da Tabela 5 estão representadas na **Figura 1** Figura 13:

Figura 13 – Estruturas com DBE/C acima de 1

Após a validação do número mínimo de átomos de carbonos, a próxima etapa foi o cálculo da relação H/C. Na Figura 14, pode-se ver a representação de uma das planilhas de apoio do banco de dados para o cálculo de H/C (primeira coluna) e a sua correspondência para saturados (H/C 2° coluna), aromáticos (H/C 3° coluna), resinas (H/C 4° coluna) e asfaltenos (H/C 5° coluna). Se o composto é classificado como saturado, a coluna é identificada com o número 1, caso contrário por um traço.

Figura 14 – Resultados: relação H/C no banco de dados

COMPOSTO	PESO MOLECULAR	Saturado				Aromático		Resina		Asfalteno		Classificaç	Classe
		H/C	H/C	H/C	H/C	H/C	H/C	H/C	H/C	H/C	H/C		
C1H4	16,031	4,00	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C2H6	30,047	3,00	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C3H8	44,063	2,67	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C4H10	58,078	2,50	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C5H12	72,094	2,40	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C6H14	86,110	2,33	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C7H16	100,125	2,29	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C8H18	114,141	2,25	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C9H20	128,157	2,22	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C10H22	142,172	2,20	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C11H24	156,188	2,18	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C12H26	170,203	2,17	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C13H28	184,219	2,15	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C14H30	198,235	2,14	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C15H32	212,250	2,13	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C16H34	226,266	2,13	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C17H36	240,282	2,12	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C18H38	254,297	2,11	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C19H40	268,313	2,11	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C20H42	282,329	2,10	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C21H44	296,344	2,10	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto
C22H46	310,360	2,09	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	Saturado	hidrocarboneto

A Figura 15 mostra a interface do banco de dados para o usuário. Nela as células em amarelo são editáveis. A célula “Valor de Corte” é o peso molecular que separa dois valores de erros, um até o valor de corte e a outra acima do valor de corte. Isso ocorre devido a grande variação m/z dos resultados obtidos (100 a 1400 Da, por exemplo) e da dependência do peso molecular na definição do erro experimental eq.(3). O erro é apresentado de forma absoluta, ou seja, o erro absoluto de 0,5 corresponde ao erro experimental de 1 Da (+/- 0,5), por exemplo.

Onde m é o peso molecular experimental do composto e Δm é a resolução do equipamento

Figura 15 – Resultados: visualização da massa molécula com a menor diferença

Banco de Dados para Identificação da Amostra

Peso Molecular Hidrogênio	Peso Amostra	Editável	Limpar
1,008	344,868		Executar

Valor Corte	1.000
Erro Abs 1	0,50
Erro Abs 2	0,50

Amostra		Resultados	
Massa/ Carga	Contribuição na amostra	Classificação SARA	Série Homóloga
178,307	0,08%	Resina	composto nitrogenado
179,361	0,06%	Asfalteno	composto oxigenado
181,297	0,02%	Asfalteno	composto oxigenado
191,198	0,01%	Asfalteno	composto oxigenado
192,207	0,88%	Resina	composto nitrogenado
193,198	0,38%	Asfalteno	composto oxigenado
205,093	0,10%	Asfalteno	composto oxigenado
206,095	1,85%	Resina	composto nitrogenado
207,121	0,66%	Asfalteno	composto oxigenado
208,149	0,02%	Asfalteno	composto nitrogenado

As demais células editáveis são as das colunas “Massa/ Carga” e “Contribuição na Amostra”. Esses dados são os resultados provenientes da análise da amostra no espectro de massa. Na coluna da razão carga/ massa (m/z), o banco de dados está programado para remover a carga de um próton H^+ , que está informado na célula “Peso Molecular Hidrogênio”.

As informações exibidas em “Resultados” são os resultados das interações e cálculos do banco de dados. Eles mostram a classificação SARA e a série homóloga de um determinado peso molecular da amostra.

Uma vez construído o banco de dados, é possível inserir os dados experimentais das amostras obtidas pela análise de espectrômetro de massa. Utilizou-se, como exemplo, uma amostra de resíduo de vácuo de 10,1905 °API do trabalho de Ungar (2012) para ilustrar o procedimento de identificação de um determinado do composto para um dado valor de peso molecular experimental, conforme Tabela 6. Escolhendo a razão massa/ carga igual a 305,345 (que corresponde ao pico de maior intensidade no

espectro) e removendo a massa de um próton (1.0078250321Da), o peso molecular é calculado e identificado em 304,337Da.

Tabela 6 – Peso molecular experimental correspondente ao composto de maior intensidade na amostra de resíduo de vácuo

Peso molecular experim. (Da)	Possíveis fórmulas dentro do erro	Peso molecular teórico (Da)	DBE	Razão DBE/C	Razão H/C	Classes de Séries Homólogas	Classificação SARA
304,337	C ₂₁ H ₃₆ O	304,277	4	0,19	1,71	Oxigenado	Resina
	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	304,240	5	0,25	1,6	Oxigenado	Resina
	C ₂₀ H ₃₂ S	304,222	5	0,25	1,6	Sulfurado	Resina
	C ₂₃ H ₂₈	304,219	10	0,43	1,22	Hidrocarboneto	Aromático
	C ₁₉ H ₂₈ O ₃	304,204	6	0,32	1,47	Oxigenado	Resina
	C ₂₁ H ₂₄ N ₂	304,195	11	0,52	1,14	Nitrogenado	Asfalteno
	C ₁₉ H ₂₈ SO	304,186	6	0,32	1,47	Oxisulfurado	Resina
	C ₂₂ H ₂₄ O	304,183	11	0,50	1,09	Oxigenado	Asfalteno
	C ₁₈ H ₂₄ O ₄	304,167	7	0,39	1,33	Oxigenado	Resina
	C ₁₈ H ₂₄ SO ₂	304,150	7	0,39	1,33	Oxisulfurado	Resina
	C ₂₁ H ₂₀ O ₂	304,146	12	0,57	0,95	Oxigenado	Asfalteno
	C ₁₈ H ₂₄ S ₂	304,132	7	0,39	1,33	Sulfurado	Resina
	C ₂₁ H ₂₀ S	304,129	5	0,57	0,95	Sulfurado	Asfalteno
	C ₂₄ H ₁₆	304,125	17	0,71	0,67	Hidrocarboneto	Aromático
	C ₁₇ H ₂₀ SO ₃	304,113	8	0,47	1,18	Oxisulfurado	Asfalteno
	C ₂₀ H ₁₆ O ₃	304,110	13	0,65	0,80	Oxigenado	Asfalteno
	C ₂₀ H ₁₆ SO	304,092	13	0,65	0,80	Oxisulfurado	Asfalteno
	C ₂₃ H ₁₂ O	304,089	18	0,78	0,52	Oxigenado	Asfalteno
	C ₂₂ H ₈ O ₂	304,052	19	0,86	0,36	Oxigenado	Asfalteno
	C ₁₉ H ₁₂ S ₂	304,038	14	0,74	0,63	Sulfurado	Asfalteno

Após essa identificação, o programa exibe as séries homólogas mais frequentes para esse peso molecular juntamente com classificação SARA, baseada na quantidade de classificação mais frequente. Ou seja, das fórmulas identificadas na Tabela 6, 10 correspondem a asfaltenos, 8 a resinas e 2 a aromáticos. Dos asfaltenos, 1 é nitrogenado, 2 são sulfurados, 2 são oxisulfurados e 5 são oxigenados. Assim, para a massa/ carga igual a 305,345, as fórmulas moleculares mais prováveis na identificação deste composto seriam: C₂₂H₂₄O, C₂₁H₂₀O₂, C₂₀H₁₆O₃, C₂₃H₁₂O, C₂₂H₈O₂, sendo classificado como asfaltenos oxigenado.

Tomando, como outro exemplo, a relação massa/ carga igual a 450,614 e removendo

a massa de um próton, obtém-se o valor de 449,60 Da. O resultado da identificação deste composto encontra-se na Tabela 7:

Tabela 7 – Peso molecular experimental correspondente ao composto qualquer presente em uma amostra de resíduo de vácuo

Peso molecular experim. (Da)	Possíveis fórmulas dentro do erro	Peso molecular teórico (Da)	DBE	Razão DBE/C	Razão H/C	Classes de Séries Homólogas	Classificação SARA
449,606	C ₃₂ H ₅₁ N	449,402	8	0,25	1,59	Nitrogenado	Resina
	C ₃₁ H ₄₇ NO	449,366	9	0,29	1,52	Oxinitrogenado	Resina
	C ₃₃ H ₃₉ N	449,309	15	0,45	1,18	Nitrogenado	Asfalteno
	C ₃₂ H ₃₅ NO	449,272	16	0,50	1,09	Oxinitrogenado	Asfalteno
	C ₃₄ H ₂₇ N	449,215	22	0,65	0,79	Nitrogenado	Asfalteno

Como pode ser visto na Tabela 7, 60% dos compostos são classificados como asfaltenos e 40% como resina. Dos asfaltenos, 67% são classificados como nitrogenados. Então, pelo método de identificação proposto, a classificação deste composto é asfalteno nitrogenado.

Caso houvesse empate de classificação na identificação dos pesos moleculares, o banco de dados seleciona aquela que tiver o menor erro médio entre o peso molecular experimental e o peso molecular teórico. Um exemplo é a relação massa/ carga 395,875 (peso molecular 394,867 Da) na Tabela 8. Para esse caso, identificou-se 3 resinas e 3 asfaltenos. O erro médio é a diferença entre a média dos 3 pesos moleculares experimentais e o peso molecular teórico experimental. Para as resinas, o erro médio encontrado foi e 0,468 e para os asfaltenos foi de 0,351, identificando esse peso molecular como asfalteno nitrogenado.

Tabela 8 – Peso molecular experimental correspondente ao composto qualquer presente em uma amostra de resíduo de vácuo

Peso molecular experim. (Da)	Possíveis fórmulas dentro do erro	Peso molecular teórico (Da)	DBE	Razão DBE/C	Razão H/C	Classes de Séries Homólogas	Classificação SARA
394,867	C ₃₀ H ₂₁ N	395,168	21	0,70	0,70	Nitrogenado	Asfalteno
	C ₂₈ H ₂₉ NO	395,225	15	0,54	1,04	Oxinitrogenado	Asfalteno
	C ₂₉ H ₃₃ N	395,262	14	0,48	1,14	Nitrogenado	Asfalteno
	C ₂₈ H ₅₈	394,454	0	0,00	2,07	Hidrocarboneto	Saturado
	C ₂₇ H ₄₁ NO	395,319	8	0,30	1,52	Oxinitrogenado	Resina
	C ₂₆ H ₄₁ N ₃	395,331	8	0,31	1,58	Nitrogenado	Resina
	C ₂₈ H ₄₅ N	395,355	7	0,25	1,61	Nitrogenado	Resina

A distribuição dos heteroátomos da amostra analisada é representada na Figura 16, a qual apresenta a distribuição dos compostos em sulfurado, nitrogenado, oxigenado,

oxinitrogenado, oxisulfurado e hidrocarboneto.

Figura 16 – Distribuição dos Heteroátomos em uma amostra de resíduo de vácuo

Dependendo da finalidade do estudo, é importante conhecer esse tipo de distribuição uma vez que a reatividade dos compostos varia de acordo com os seus elementos, refletindo nas características da amostra.

5. CONCLUSÃO

A rotina VBA desenvolvida permitiu pesquisar no banco de dados qualquer intervalo de peso molecular desconhecido através de séries homólogas identificadas, pois o peso molecular é um dos parâmetros mais importantes de qualquer composto químico.

Os dados do DBE e DBE/C obtidos na literatura foram fundamentais na determinação do mínimo número de carbonos dos compostos. Embora 3% das séries homólogas tenham desviados dos valores de DBE/C menor que 1, esse valor é muito pequeno perto da quantidade de compostos presentes no banco de dados, sendo justificado pela possível ausência desses compostos na amostra (quanto maior o DBE, maior quantidade de ligações π (duplas e triplas) envolvendo o átomo de carbono, resultando em um composto menos estável).

As relações de H/C, apesar das diferenças de valores da literatura representados na Tabela 4, são informações importantes como heurísticas utilizadas no banco de dados, principalmente na faixa dos asfaltenos e resinas, uma vez que já são informações amplamente pesquisadas e discutidas.

Por fim, como os dados de entrada da amostra são provenientes de uma análise de espectrometria de massa por MALDI-TOF, e esse é um analisador de massa de baixa resolução, não foi possível identificar um único composto para um determinado peso molecular, mas sim sugerir os possíveis compostos que correspondem a esse determinado peso molecular. Consequentemente, não foi possível determinar as propriedades da amostra, pois seriam necessárias melhores informações, como valores de m/z mais precisos e menores erros experimentais.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Uma sugestão para continuidade deste trabalho seria aprofundar as análises de espectrometria de massa da amostra, obtendo-se melhores dados da técnica analítica utilizada, como menor erro de resolução do equipamento ou dados da razão m/z mais precisos. Dessa forma, poderia-se reduzir a quantidade de componentes/ grupos identificados presentes nas amostras das frações de petróleo.

Outra sugestão para trabalhos futuros é, por meio das técnicas analíticas, identificar as propriedades da amostra e depois correlacionar com as propriedades do composto (ou grupo de compostos) mais representativo, para verificar se o mesmo pode representar a amostra como o todo. A vantagem de conhecer esse composto ou grupo é elaborar modelos de frações de petróleo a partir de propriedades de substâncias conhecidas e determinar as propriedades de uma mistura por equações de estado bem desenvolvidas sem, necessariamente, fazer a análise laboratorial da amostra.

REFERÊNCIAS

- ALTGELT, K. H.; BODUSZYNSKI, M. M. **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions**. New York: CRC Spres, 1993, 512 p.
- ANCHEYTA, J.; TREJO, F.; RANA, M. S. **Asphaltenes**: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. New York: CRC Spres, 2009, 421 p.
- ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Petroleum resins: separations, character, and role in petroleum. **Petroleum Science and Technology**, v. 19 (1&2), p. 1-34, 2001.
- BRASIL, N. I. do et al. **Processamento de petróleo e gás**: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2012. 266 p.
- BRENTON, A. G.; GODFREY, A. R. Accurate Mass Measurement: Terminology and Treatment of Data. **Am Soc Mass Spectrom**, v. 21, p. 1821-1835, 2010.
- CHEMSPIDER. **Chemical Structure Database**. Disponível em: <www.chemspider.com>. Acesso em jun. 2017.
- CHEN, K. et al. Study of the thermal performance and interaction of petroleum residue fractions during coking process. **Energy Fuels**, v. 26, p. 6343-6351, 2012.
- CORILO, Y. E. **Petroleômica por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão**: informação química precisa e seletiva através de novas estratégias de processamento e visualização de dados. 2011. 92 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
- FARAH, M. A. **Caracterização do petróleo e seus produtos**: petróleo e combustíveis. Rio de Janeiro: Petrobras, 2006. 228 p. 2º Versão. Apostila utilizada na disciplina de graduação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Fluminense - Caracterização de Petróleo.
- FRAGA, M. F. **Novo método para estimação das propriedades de caracterização de frações leves de petróleo**. 2010. 172 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- GROSS, J. H. **Mass spectrometry**, a textbook. 2ª ed. Germany: Springer, 2011. 753 p.
- HU, S.; TOWLER, G.; ZHU, X. X. Combine Molecular Modeling with Optimization to Stretch Refinery Operation. **ACS Publication: I&EC research**, v. 41, p. 825-841, 2002.
- MARSHALL, A.G.; RODGERS, R. P. Petroleomics: chemistry of the underworld. **PNAS: Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 105, p. 18090-95, 2008.
- MCKENNA, A. M. et al. The continuum of petroleum composition and its implication for asphaltene composition examined by FT-ICR mass spectrometry. **Am. Chem. Soc.: Div Fuel Chem.**, v. 55 (2), p. 423-424, 2010.

MEI, H.; CHENG, H.; WANG, Z.; LI, J. Molecular characterization of petroleum fractions using state space representation and its application for predicting naphtha pyrolysis product distributions. **ELSEVIER: Chemical Engineering Science**, v. 164, p. 81-89, 2017.

MENDEZ, A.; BRUZUAL, J. Molecular characterization of petroleum and its fractions by mass spectrometry. In: HSU, C. S. **Analytical Advances for Hydrocarbon Research**. New York: Springer US, 2003, Chapter 4.

MENECHINI, P. O.; CHRISMAN, E. C. A. N.; SEIDL, P. R. Metodologia de construção de moléculas provenientes de misturas complexas de frações de petróleo. In 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Salvador, 2005. 5 p.

MERDRIGNAC; ESPINAT, D. Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art. **IFP: Institut Français du Pétrole - Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 7-32, 2007.

MEYER, R. F.; ATTANASI, E. D. Heavy Oil and Natural Bitumen: Strategic Petroleum Resources. **United States Geological Survey**, Fact Sheet no. 70-03, 2003.

MIDDLEITCH, B.S. **Practical Mass Spectrometry: A Contemporary Introduction**. New York: Plenum Press, 1979. 388 p.

MULLINS, O. C. et al. **Asphaltenes, heavy oils and petroleomics**. New York: Springer, 2007, 607 p.

OLIVEIRA, E. C. S. **Estudo de agregação em asfaltenos por ressonância magnética nuclear de alto campo**. 2013, 132 p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas, Universidade do Espírito Santo, Vitória, 2013.

PANTOJA, P. A. **Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino**. 2010. 140p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PUBCHEM COMPOUND. **Database**. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound>>. Acesso em: jun. 2017.

QUITERO, L. C. N. **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros**. 2009, 179 p. Tese (Doutorado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SABBAH, H. et al. Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes, *Energy Fuels* v. 25, p. 1597-1604, 2011.

SANTESTEVAN, V. A. **Caracterização do petróleo brasileiro por cromatografia gasosa**. 2008, 42 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1983. v. 1.

SUGUMARAN, V.; BISWAS, H.; YADAV, A.; CHRISTOPHER, J.; KAGDIYAL, V.; PATEL, B. P.; BASU, B. Molecular-level characterization of refinery streams by high-resolution spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 2940-2950, 2015.

THOMAS, J. E. et al. **Fundamentos da Engenharia do Petróleo**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004. 272 p.

UNGAR, G. C. **Separação e caracterização de frações de petróleo (sara) para modelagem de unidade de coqueamento retardado**. 2012. 79 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2012.

U.S. Energy Information Administration. **International Energy Outlook 2016**. Disponível em: <[https://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf)>. Acesso em: 06 out. 2016.

VILAS, T. G. **Identificação de componentes de frações de petróleo através de massa moleculares para a formação de modelos moleculares**. 2012. 60 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

WINTER, A. **Caracterização de frações ultra pesadas de petróleo nacional por meio do processo de destilação molecular**. 2007. 137 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

APENDICE A: IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS NAS SÉRIES HOMÓLOGAS

Agrupamentos	Fórmula Geral	Número mínimo de carbono
Alcanos ou parafínicos	C_nH_{2n+2}	1
Alcenos ou oleofínicos	C_nH_{2n}	2
Cicloalcanos ou naftênicos não condensados		4
Alcinos		2
Alcadienos	C_nH_{2n-2}	3
Cicloalcenos		4
Ciclinos	C_nH_{2n-4}	5
Alquilbenzenos	C_nH_{2n-6}	6
Idanes		9
Tetralinas	C_nH_{2n-8}	10
Idanes		9
Dihidronaftaleno		10
Tetrahidroacenaftaleno	C_nH_{2n-10}	12
Hexahidrofluoreno		13
Octahidrofenantreno		14
Naftalenos		10
Decahidropireno	C_nH_{2n-12}	16
Acenaftenos e bifenil		12
Tetrahidrophenatreno	C_nH_{2n-14}	14
Acenaftalenos		12
Fluorenos		13
Dihidrofenantreno	C_nH_{2n-16}	14
Hexahidropireno		16
Fenantrenos e antracenos		14
Tetrahidropireno	C_nH_{2n-18}	16
Ciclopentanofenantreno		15
Dihidopireno	C_nH_{2n-20}	16
Pirenos e Fluoranfeno	C_nH_{2n-22}	16
Crisenos	C_nH_{2n-24}	18
Benzo[ghi]fluoranteno		18
Cholantreno	C_nH_{2n-26}	19
Benzopireno	C_nH_{2n-28}	20
Benzocriseno	C_nH_{2n-30}	22
Benzo[ghi]luoranteno		22
Antantrene	C_nH_{2n-32}	22
Diobenzopireno	C_nH_{2n-34}	24
Coraneno	C_nH_{2n-36}	24

Agrupamentos	Fórmula Geral	Número mínimo de carbono
Dibenzo[<i>cd,lm</i>]perileno	C_nH_{2n-38}	26
Dibenzo[<i>a,o</i>]perileno	C_nH_{2n-40}	28
Benzocoroneno	C_nH_{2n-42}	28
Tribenzo[<i>de,kl,rst</i>]perileno	C_nH_{2n-44}	30
Naphtho(5,4,3- <i>abc</i>)coronene	C_nH_{2n-46}	30
Diacenaphtho[3,2,1,8- <i>cdefg</i> :3',2',1',8'- <i>lmnop</i>]chrysene		30
12H-		31
Indeno[4',3',2',1':2,1,10]acephenanthryleno[4,5,6,7,8- <i>defghi</i>]tetracene	C_nH_{2n-48}	
Diindenoperileno		32
Ovaleno	C_nH_{2n-50}	32
Acenaphtho[3,2,1,8- <i>ijklm</i>]diindeno[4,3,2,1- <i>cdef</i> :1',2',3',4'- <i>pqra</i>]triphenylene	C_nH_{2n-52}	32
Mercaptans	$C_nH_{2n+2}S$	1
Methanetial	$C_nH_{2n}S$	1
1-Propinotiol	$C_nH_{2n-2}S$	3
2-ciclopropeno-1-tione		3
Tiofeno	$C_nH_{2n-4}S$	4
Tiol		6
Naftenotiofeno	$C_nH_{2n-6}S$	7
3-Etinilthiofeno	$C_nH_{2n-8}S$	6
Benzotiofenos	$C_nH_{2n-10}S$	8
2-(Pent-1,3-diynyl)thiophene		9
Tiofenonaftol	$C_nH_{2n-12}S$	10
Naftenobenzotiofeno		11
Idenotiofeno	$C_nH_{2n-14}S$	11
Dibenzotiofenos		12
Naftotiofeno	$C_nH_{2n-16}S$	12
Acenaftenotiopeno		14
2-(5-Hexene-1,3-diyn-1-yl)-5-(1-propyn-1-yl)thiophene	$C_nH_{2n-18}S$	13
Flurenotiofeno	$C_nH_{2n-20}S$	15
Fananterenetiofeno	$C_nH_{2n-22}S$	16
Nafteofenantrenotiofeno	$C_nH_{2n-24}S$	17
Pirenotiofeno	$C_nH_{2n-26}S$	18
Crisenotiofeno	$C_nH_{2n-28}S$	20
Colantrenotiofeno	$C_nH_{2n-30}S$	21

Agrupamentos	Fórmula Geral	Número mínimo de carbono
Benzopirenotiofeno	$C_nH_{2n-32}S$	22
9-(1H-Cyclopropa[b]naphthalen-1-ylidene)-9H-thioxanthene	$C_nH_{2n-34}S$	24
Diacenaphtho(1,2-b:1',2'-d)thiophene	$C_nH_{2n-36}S$	24
4-[(E)-2-(9-Phenanthryl)vinyl]dibenzo[b,d]thiophene	$C_nH_{2n-38}S$	28
3,7-Bis(phenylethynyl)dibenzo[b,d]thiophene	$C_nH_{2n-40}S$	28
9-(11H-Benzo[b]fluoren-11-ylidene)-9H-thioxanthene	$C_nH_{2n-42}S$	30
2-Ethynylthieno[3,2-b]thiophene	$C_nH_{2n-12}S_2$	8
Tiopenobenzotiopeno	$C_nH_{2n-14}S_2$	10
diethynylthieno[3,2-b]thiophene	$C_nH_{2n-16}S_2$	10
2,2'-(1,3-Butadiyne-1,4-diyl)dithiophene	$C_nH_{2n-18}S_2$	12
Tiofenodibenzotiopeno	$C_nH_{2n-20}S_2$	14
diethynyl-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene	$C_nH_{2n-22}S_2$	14
s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene	$C_nH_{2n-24}S_2$	16
2,2'-(1,3,5,7-Octatetrayne-1,8-diyl)dithiophene	$C_nH_{2n-26}S_2$	16
Tiofenofenantrenotiopeno	$C_nH_{2n-28}S_2$	18
Spiro[fluorene-9,4'-thieno[3',2':4,5]cyclopenta[1,2-b]thiophene]	$C_nH_{2n-30}S_2$	21
Éter com simples ligação, acíclico	$C_nH_{2n+2}O$	2
Alcoóis, simples ligações		
Alcoóis, uma dupla ligação	$C_nH_{2n}O$	2
Éter com uma dupla ligação, acíclico		
Ethenone	$C_nH_{2n-2}O$	2
Propynal	$C_nH_{2n-4}O$	3
Cyclopentadienone	$C_nH_{2n-6}O$	5
Fenol		6
1,4-Pentadiyn-3-one		5
Idanol	$C_nH_{2n-8}O$	9
Hidroxitetralina		10
ethynyl cyclopentadienone	$C_nH_{2n-10}O$	7
Benzofurano		9
2,5-Diethynylfuran		8
Naftol	$C_nH_{2n-12}O$	10
Naftnobenzofurano		11
Bicyclo[4.1.0]hepta-1,3,5-trien-7-ylideneethenone	$C_nH_{2n-14}O$	9
Hidroxiacenafteno		12
3,4-Diethynyl-3-hexene-1,5-diyn-1-ol	$C_nH_{2n-16}O$	10
Dibenzofurano		12

Agrupamentos	Fórmula Geral	Número mínimo de carbono
Hidroxifluoreno		13
4,5-Diethynyl-4-heptene-2,6-diynal	$C_nH_{2n-18}O$	11
Hidroxipenantreno e Naftenonaftofurano		14
5,5'-(1-Hydroxy-1,3-propanediyl)bis(1,3-cyclopentadiene-1,2,3,4,5-pentaide)		13
Hidroxxiciclopentanofenantreno	$C_nH_{2n-20}O$	15
Fluorenofuran		15
4H-Cyclopenta[def]phenanthren-4-one	$C_nH_{2n-22}O$	15
Hdroxifenantreno e Fenantrenofuran		16
4,6-Diethynyldibenzo[b,d]furan	$C_nH_{2n-24}O$	16
Hidroxicrieno		18
2,7-diethynylfluorenone		17
Pirenfurano	$C_nH_{2n-26}O$	18
Hidroxicolantreno		19
6H-Benzo[cd]pyren-6-one	$C_nH_{2n-28}O$	19
Hidroxibenzopireno		20
Benzo(9,10)pyreno(4,5-b)oxirene	$C_nH_{2n-30}O$	20
Hidroxibenzocriseno		22
4H-BENZO(DEF)CYCLOPENTA(MNO)CHRYSEN-4-ONE	$C_nH_{2n-32}O$	21
Hidroxiantantreno		22
Naphtho[7,8,1,2,3-nopqr]tetraphene-6-carbaldehyde	$C_nH_{2n-34}O$	23
Hidroxidibenzopireno		24
Hidroxicoroneno	$C_nH_{2n-36}O$	24
Dibenzo[cd,lm]perylene-1-ol	$C_nH_{2n-38}O$	26
(1R,24S)-27-		26
Oxapentacyclo[22.2.1.02,23.05,10.015,20]heptacosa-2(23),5,7,9,15,17,19,25-octaene-3,11,13,21-tetrayne	$C_nH_{2n-40}O$	
3,6-Bis-phenylethynyl-fluoren-9-one	$C_nH_{2n-42}O$	29
7-Phenyl-11b,12-dihydro-13H-benzo[2,3]azuleno[6,7,8,1-mnoa]fluoranthren-13-one	$C_nH_{2n-44}O$	31
17H-Benzo[cd]naphtho[1,2-a]perylene-17-one	$C_nH_{2n-46}O$	31
Phenyl(5-rubicenyl)methanone	$C_nH_{2n-48}O$	33
2-Phenoxy-9,10-bis(phenylethynyl)anthracenev	$C_nH_{2n-50}O$	36
Cetona com simples ligação, acíclico	$C_nH_{2n}O_2$	1
Ácido Carboxílico com simples ligação, acíclico		1
Acrylic acid	$C_nH_{2n-2}O_2$	3
Cyclobutenedione	$C_nH_{2n-6}O_2$	4
Dihidroxibenzeno		6
Benzoquinone	$C_nH_{2n-8}O_2$	6
Dihidroxitetralina		10
hexa-2,4-diynedial	$C_nH_{2n-10}O_2$	6

Agrupamentos	Fórmula Geral	Número mínimo de carbono
Bicyclo(4.2.0)octa-1,3,5-triene-7,8-dione	$C_nH_{2n-12}O_2$	8
3,4-Diethynyl-3-cyclobutene-1,2-dione	$C_nH_{2n-14}O_2$	8
Dihidroxiacenafteno		12
(3E)-3,4-Diethynyl-3-hexene-1,5-diyne-1,6-diol		10
Hidroxidibenzofurano	$C_nH_{2n-16}O_2$	12
Dihidroxi fluoreno		13
Acenaphthoquinone		12
Dihidroxi fenantreno	$C_nH_{2n-18}O_2$	14
(4E)-4,5-Diethynyl-4-octene-2,6-diynedial	$C_nH_{2n-20}O_2$	12
Cyclopenta[fg]acenaphthylene-1,2-dione	$C_nH_{2n-22}O_2$	14
Dihidroxi pireno		16
4,5-Pyrenedione		16
Dihidroxi criseno	$C_nH_{2n-24}O_2$	18
Furanofenantrenofurano	$C_nH_{2n-26}O_2$	18
Benzo[ghi]fluoranthene-3,4-dione	$C_nH_{2n-28}O_2$	18
(10Z)-5,6,8,9,12,13,15,16-Octadehydrobenzo[14]annulene-7,14-dione	$C_nH_{2n-30}O_2$	18
2H-Benzo[4,10]anthra[1,9,8-cdef]chromen-2-one	$C_nH_{2n-32}O_2$	21
Anthanthrone	$C_nH_{2n-34}O_2$	22
5,6-Didehydro-1H-10,11-methanobenzo[5,6]cycloocta[1,2,3,4-def]fluorene-1,14-dione	$C_nH_{2n-36}O_2$	22
Dibenzo[a,c]tetracene-10,15-dione	$C_nH_{2n-38}O_2$	26
Dianthrone	$C_nH_{2n-40}O_2$	28
Helianthrone	$C_nH_{2n-42}O_2$	28
Phenanthro[1,10,9,8-opqra]perylene-7,14-dione	$C_nH_{2n-44}O_2$	28
Pyranthrone	$C_nH_{2n-46}O_2$	30
Maleic anhydride	$C_nH_{2n-6}O_3$	4
cyclopentene-1,2,3-trione	$C_nH_{2n-8}O_3$	5
2,3-Epoxy-p-benzoquinone	$C_nH_{2n-10}O_3$	6
Phthalic anhydride	$C_nH_{2n-12}O_3$	8
Indantrione	$C_nH_{2n-14}O_3$	9
5-Ethynyl-2-benzofuran-1,3-dione	$C_nH_{2n-16}O_3$	10
Dihidroxi benzofurano		12
NAPHTHALIC ANHYDRIDE	$C_nH_{2n-18}O_3$	12
6,7-Didehydronaphtho[1,2-c]furan-1,3-dione	$C_nH_{2n-20}O_3$	12
4-Ethynyl-5-(3-oxo-1-propyn-1-yl)-4-octene-2,6-diynedial	$C_nH_{2n-22}O_3$	13
Trihidroxi pireno		16
4-Phenylethynylphthalic Anhydride	$C_nH_{2n-24}O_3$	16
1H-Cyclopenta[b]anthracene-1,2,3-trione	$C_nH_{2n-26}O_3$	17
3H,5H-Pyreno(1,10-cd)pyran-3,5-dione	$C_nH_{2n-28}O_3$	18
Benzo[1,12]tetrapheno[4,5-bc]oxete-4,5-diol	$C_nH_{2n-30}O_3$	20

Agrupamentos	Fórmula Geral	Número mínimo de carbono
Dinaphtho[2,1-c:1',2'-e]oxepine-3,5-dione	$C_nH_{2n-32}O_3$	22
4-Hydroxy-1,3-benzodioxol-2-one	$C_nH_{2n-10}O_4$	7
3-Hydroxyphthalic anhydride	$C_nH_{2n-12}O_4$	8
1,1'-Bi(1-cyclobuten-1-yl)-3,3',4,4'-tetrone	$C_nH_{2n-14}O_4$	8
1,2,3,4-Naphthalenetetrone	$C_nH_{2n-16}O_4$	10
3-HYDROXY-1,8-NAPHTHALIC ANHYDRIDE	$C_nH_{2n-18}O_4$	12
Tetracyclo[8.2.0.02,5.06,9]dodeca-1,5,9-triene-3,4,8,11-tetrone	$C_nH_{2n-20}O_4$	12
Amina com uma dupla ligação	$C_nH_{2n+1}N$	$n \geq 2$
Acrylonitrile	$C_nH_{2n-3}N$	3
Pirrole		4
Cyanopropyne	$C_nH_{2n-5}N$	4
Piridina		5
Cyanoethynylethene	$C_nH_{2n-7}N$	5
Naftapiridina		8
Benzonitrile		7
Indole	$C_nH_{2n-9}N$	8
Dinaftenopiridina		11
2,3,4,5,6-Heptapentaenenitrile	$C_nH_{2n-11}N$	7
Quinolina		9
1H-Cyclopropa[3,4]pentaleno[1,6-bc]azete	$C_nH_{2n-13}N$	8
Naftenoquinolina		12
1-Azapentacyclo[5.3.0.02,5.03,9.04,8]deca-2(5),3,6,9-tetraene	$C_nH_{2n-15}N$	9
Carbazole		12
5-Phenyl-2,4-pentadiynenitrile	$C_nH_{2n-17}N$	11
Acridina		13
4,5-Diethynyl-4-heptene-2,6-diynenitrile	$C_nH_{2n-19}N$	11
Dihidropiridina		15
2,5-bis(buta-1,3-diynyl)pyridine		13
Pirenide	$C_nH_{2n-21}N$	15
Benzocarbazole		16
4-Octaheptaenylbenzonitrile	$C_nH_{2n-23}N$	15
Crisenida		17
1-cyanopyrene	$C_nH_{2n-25}N$	17
Colantirinida		18
Benzopirenide	$C_nH_{2n-27}N$	19
Dibenzocarbazole		20
1H-Phenanthro[1,10,9,8-cdefg]carbazole	$C_nH_{2n-29}N$	20
Benzocrisenida		21
Benzo[gui]perilenida	$C_nH_{2n-31}N$	21
Benzo[c]indeno[1,2,3-mn]acridine	$C_nH_{2n-33}N$	23

Agrupamentos	Fórmula Geral	Número mínimo de carbono
6-Phenylbenzo[g]indeno[1,2,3-ij]isoquinoline	$C_nH_{2n-35}N$	25
5H-Diindeno[2,1-a:2',1'-c]carbazole	$C_nH_{2n-37}N$	26
Benzo[h]phenaleno[1,9-bc]acridine	$C_nH_{2n-39}N$	27
5,10-Bis(phenylethynyl)benzo[g]quinoline	$C_nH_{2n-41}N$	29
6,7-Diphenyl-13H-dibenzo[a,i]carbazole	$C_nH_{2n-43}N$	32
N,N-Diphenyl-4-(1-pyrenyl)aniline	$C_nH_{2n-45}N$	34
N-[2,5-Bis(phenylethynyl)phenyl]-1,1-diphenylmethanimine	$C_nH_{2n-47}N$	35
N-(2-Naphthyl)-N-phenyl-3-perylenamine	$C_nH_{2n-49}N$	36
9H-Diphenanthro[1,2-c:2',1'-g]carbazole	$C_nH_{2n-51}N$	36
Phthalonitrile	$C_nH_{2n-12}N_2$	8
4,9-Diazatetracyclo[5.3.1.02,6.08,10]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	$C_nH_{2n-14}N_2$	9
2-(Cyanoethynyl)benzonitrile	$C_nH_{2n-16}N_2$	10
2,3-Dicyanonaphthalene	$C_nH_{2n-18}N_2$	12
3,3'-(1,3-Phenylene)bis(2-propynenitrile)	$C_nH_{2n-20}N_2$	12
4-(1,4-Pentadiyn-3-ylidene)-2,5-heptadiynedinitrile	$C_nH_{2n-22}N_2$	12
9,10-DICYANOANTHRACENE	$C_nH_{2n-24}N_2$	16
Indolo[3,2-b]carbazole	$C_nH_{2n-26}N_2$	18
1H-Pyrazole-4-carbonitrile	$C_nH_{2n-5}N_3$	4
2-Cyanopyrimidine	$C_nH_{2n-7}N_3$	5
2,4-Dicyanopyrrole	$C_nH_{2n-9}N_3$	6
pyridin-2,6-dicarbonitril	$C_nH_{2n-11}N_3$	7
4-Oxo-2-butyne nitrile	$C_nH_{2n-7}NO$	4
Benzoxazole	$C_nH_{2n-9}NO$	7
Hidroxindole		8
4-Cyanobenzaldehyde		8
Hidroxiquinolina	$C_nH_{2n-11}NO$	9
1-Benzofuran-2-carbonitrile	$C_nH_{2n-13}NO$	9
4-Oxa-5-azatetracyclo[7.2.1.02,8.03,7]dodeca-1,3(7),5,8,10-pentaene	$C_nH_{2n-15}NO$	10
Hidroxicarbazole		12
3-(1-Benzofuran-3-yl)-2-propynenitrile	$C_nH_{2n-17}NO$	11
Hidroxiacridina		13
Dibenzo[b,d]furan-2-carbonitrile	$C_nH_{2n-19}NO$	13
9-Oxo-9H-fluorene-4-carbonitrile	$C_nH_{2n-21}NO$	14
Hidroxibenzocarbazole		16
1-Nitrosopyrene	$C_nH_{2n-23}NO$	16
Benzo[c]oxireno[a]acridine	$C_nH_{2n-25}NO$	17
Pyrene-1-carbonyl cyanide	$C_nH_{2n-27}NO$	18

Agrupamentos	Fórmula Geral	Número mínimo de carbono
7H-Naphtho[1,8-bc]acridin-7-one	$C_nH_{2n-29}NO$	20
Dibenzo[a,j]oxireno[c]acridine	$C_nH_{2n-31}NO$	21
2-({2-[(4-Hydroxyphenyl)ethynyl]phenyl}ethynyl)benzonitrile	$C_nH_{2n-33}NO$	23
9H-Benzo[c]naphtho[3,2,1-kl]acridin-9-one	$C_nH_{2n-35}NO$	24
8-Phenyl-7-aza-indeno[2,1-c]phenanthren-9-one	$C_nH_{2n-37}NO$	26
2-(3-Perylenyl)-1,3-benzoxazole	$C_nH_{2n-39}NO$	27
(1,2-Diphenylpyrrolo[2,1-a]isoquinolin-3-yl)(phenyl)methanone	$C_nH_{2n-41}NO$	31
5-Ethynyl-2-thiophenecarbaldehyde	$C_nH_{2n-10}SO$	7
3-Benzothiophenecarboaldehyde	$C_nH_{2n-12}SO$	9
Thieno[3,2-b][1]benzofuran	$C_nH_{2n-14}SO$	10
2H-Naphtho[1,8-bc]thiophen-2-one	$C_nH_{2n-16}SO$	11
Hidroxidibenzenotiofeno		12
Thiaxanthone	$C_nH_{2n-18}SO$	13
10-Thioxo-9(10H)-anthracenone	$C_nH_{2n-20}SO$	14
Hidroxifluoreniofeno		15
7H-Phenaleno(2,1-b)thiophen-7-one	$C_nH_{2n-22}SO$	15
Hidroxifenantrenoiofeno		16
12H-Benzo[b]thioxanthen-12-one	$C_nH_{2n-24}SO$	17
Hidroxipirenotiofeno	$C_nH_{2n-26}SO$	18
Naphtho[3,2,1-kl]thioxanthen-9(13bH)-one	$C_nH_{2n-28}SO$	20
14H-Dinaphtho[1,8-bc:1',8'-fg]thiocin-14-one	$C_nH_{2n-30}SO$	21
2,5-Thienediylidenedimethanone	$C_nH_{2n-10}SO_2$	6
2,3-Thionaphthenequinone	$C_nH_{2n-12}SO_2$	8
1-Benzothiophen-2-yl(oxo)acetaldehyde	$C_nH_{2n-14}SO_2$	10
Naphtho[2,1-d][1,3]oxathiol-2-one		11
Dihidroxidibenzotiofeno	$C_nH_{2n-16}SO_2$	12
Naphtho(2,3-b)thiophene-4,9-dione	$C_nH_{2n-18}SO_2$	12
Thieno[2,3-c]furan-4,6-dione	$C_nH_{2n-10}SO_3$	6
4H-Cyclopenta[c]thiophene-4,5,6-trione	$C_nH_{2n-12}SO_3$	7
Naphth(1,8-cd)-1,2-oxathiole, 2,2-dioxide	$C_nH_{2n-14}SO_3$	10
Thieno[2,3-f][2]benzofuran-5,7-dione	$C_nH_{2n-16}SO_3$	10
8-Oxo-8H-indeno[2,1-b]thiophene-2-carboxylic acid	$C_nH_{2n-18}SO_3$	12
4,5-Dioxo-4,5-dihydroindeno[1,2-b]thiopyran-3-carbaldehyde	$C_nH_{2n-20}SO_3$	13
Dissulfetos de Carbono	$C_nH_{2n+2}S_2$	$n \geq 2$

APÊNDICE B: VALOR DO DBE E DBE/C POR SÉRIES HOMÓLOGAS

Figura B.1 – Resultados: série homóloga de hidrocarbonetos até n=27

Série homóloga	Fórmula	nº de C	DBE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
hidrocarbonetos	CnH2n+2	1	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
hidrocarbonetos	CnH2n	2	1	1,0	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
hidrocarbonetos	CnH2n-2	2	2	2,0	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
hidrocarbonetos	CnH2n-4	5	3	3,0	1,5	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
hidrocarbonetos	CnH2n-6	6	4	4,0	2,0	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
hidrocarbonetos	CnH2n-8	9	5	5,0	2,5	1,7	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
hidrocarbonetos	CnH2n-10	9	6	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
hidrocarbonetos	CnH2n-12	10	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
hidrocarbonetos	CnH2n-14	12	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
hidrocarbonetos	CnH2n-16	12	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
hidrocarbonetos	CnH2n-18	14	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4
hidrocarbonetos	CnH2n-20	15	11	11,0	5,5	3,7	2,8	2,2	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
hidrocarbonetos	CnH2n-22	16	12	12,0	6,0	4,0	3,0	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
hidrocarbonetos	CnH2n-24	18	13	13,0	6,5	4,3	3,3	2,6	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
hidrocarbonetos	CnH2n-26	18	14	14,0	7,0	4,7	3,5	2,8	2,3	2,0	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
hidrocarbonetos	CnH2n-28	20	15	15,0	7,5	5,0	3,8	3,0	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
hidrocarbonetos	CnH2n-30	22	16	16,0	8,0	5,3	4,0	3,2	2,7	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6
hidrocarbonetos	CnH2n-32	22	17	17,0	8,5	5,7	4,3	3,4	2,8	2,4	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6
hidrocarbonetos	CnH2n-34	24	18	18,0	9,0	6,0	4,5	3,6	3,0	2,6	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7
hidrocarbonetos	CnH2n-36	24	19	19,0	9,5	6,3	4,8	3,8	3,2	2,7	2,4	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7
hidrocarbonetos	CnH2n-38	26	20	20,0	10,0	6,7	5,0	4,0	3,3	2,9	2,5	2,2	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
hidrocarbonetos	CnH2n-40	28	21	21,0	10,5	7,0	5,3	4,2	3,5	3,0	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8
hidrocarbonetos	CnH2n-42	28	22	22,0	11,0	7,3	5,5	4,4	3,7	3,1	2,8	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8
hidrocarbonetos	CnH2n-44	30	23	23,0	11,5	7,7	5,8	4,6	3,8	3,3	2,9	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,9
hidrocarbonetos	CnH2n-46	30	24	24,0	12,0	8,0	6,0	4,8	4,0	3,4	3,0	2,7	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
hidrocarbonetos	CnH2n-48	30	25	25,0	12,5	8,3	6,3	5,0	4,2	3,6	3,1	2,8	2,5	2,3	2,1	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9
hidrocarbonetos	CnH2n-50	32	26	26,0	13,0	8,7	6,5	5,2	4,3	3,7	3,3	2,9	2,6	2,4	2,2	2,0	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0
hidrocarbonetos	CnH2n-52	32	27	27,0	13,5	9,0	6,8	5,4	4,5	3,9	3,4	3,0	2,7	2,5	2,3	2,1	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0

Figura B.2 – Resultados: série homóloga de compostos sulfurados até n=27

Série homóloga		Fórmula	nº de C	DBE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
compostos sulfurados 1	CnH2n+2S	1	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
compostos sulfurados 1	CnH2nS	1	1	1,0	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
compostos sulfurados 1	CnH2n-2S	3	2	2,0	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
compostos sulfurados 1	CnH2n-4S	3	3	3,0	1,5	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
compostos sulfurados 1	CnH2n-6S	4	4	4,0	2,0	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
compostos sulfurados 1	CnH2n-8S	6	5	5,0	2,5	1,7	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
compostos sulfurados 1	CnH2n-10S	8	6	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
compostos sulfurados 1	CnH2n-12S	9	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos sulfurados 1	CnH2n-14S	11	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos sulfurados 1	CnH2n-16S	12	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3
compostos sulfurados 1	CnH2n-18S	13	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3
compostos sulfurados 1	CnH2n-20S	15	11	11,0	5,5	3,7	2,8	2,2	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
compostos sulfurados 1	CnH2n-22S	16	12	12,0	6,0	4,0	3,0	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
compostos sulfurados 1	CnH2n-24S	17	13	13,0	6,5	4,3	3,3	2,6	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
compostos sulfurados 1	CnH2n-26S	18	14	14,0	7,0	4,7	3,5	2,8	2,3	2,0	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
compostos sulfurados 1	CnH2n-28S	20	15	15,0	7,5	5,0	3,8	3,0	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos sulfurados 1	CnH2n-30S	21	16	16,0	8,0	5,3	4,0	3,2	2,7	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos sulfurados 1	CnH2n-32S	22	17	17,0	8,5	5,7	4,3	3,4	2,8	2,4	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos sulfurados 1	CnH2n-34S	24	18	18,0	9,0	6,0	4,5	3,6	3,0	2,6	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7
compostos sulfurados 1	CnH2n-36S	24	19	19,0	9,5	6,3	4,8	3,8	3,2	2,7	2,4	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7
compostos sulfurados 1	CnH2n-38S	28	20	20,0	10,0	6,7	5,0	4,0	3,3	2,9	2,5	2,2	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7
compostos sulfurados 1	CnH2n-40S	28	21	21,0	10,5	7,0	5,3	4,2	3,5	3,0	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8
compostos sulfurados 1	CnH2n-42S	30	22	22,0	11,0	7,3	5,5	4,4	3,7	3,1	2,8	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8
compostos sulfurados 2	CnH2n-12S2	8	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos sulfurados 2	CnH2n-14S2	10	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos sulfurados 2	CnH2n-16S2	10	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos sulfurados 2	CnH2n-18S2	12	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
compostos sulfurados 2	CnH2n-20S2	14	11	11,0	5,5	3,7	2,8	2,2	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
compostos sulfurados 2	CnH2n-22S2	14	12	12,0	6,0	4,0	3,0	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4
compostos sulfurados 2	CnH2n-24S2	16	13	13,0	6,5	4,3	3,3	2,6	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
compostos sulfurados 2	CnH2n-26S2	16	14	14,0	7,0	4,7	3,5	2,8	2,3	2,0	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
compostos sulfurados 2	CnH2n-28S2	18	15	15,0	7,5	5,0	3,8	3,0	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos sulfurados 2	CnH2n-30S2	21	16	16,0	8,0	5,3	4,0	3,2	2,7	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

Figura B.3 – Resultados: série homóloga de compostos oxissulfurados até n=27

Série homóloga	Fórmula	nº de C	DBE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Compostos oxissulfurados 1	CnH2n-10 S O	7	6	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Compostos oxissulfurados 1	CnH2n-12 S O	9	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Compostos oxissulfurados 1	CnH2n-14 S O	10	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Compostos oxissulfurados 1	CnH2n-16 S O	11	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
Compostos oxissulfurados 1	CnH2n-18 S O	13	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Compostos oxissulfurados 1	CnH2n-20 S O	14	11	11,0	5,5	3,7	2,8	2,2	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
Compostos oxissulfurados 1	CnH2n-22 S O	15	12	12,0	6,0	4,0	3,0	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
Compostos oxissulfurados 1	CnH2n-24 S O	17	13	13,0	6,5	4,3	3,3	2,6	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
Compostos oxissulfurados 1	CnH2n-26 S O	18	14	14,0	7,0	4,7	3,5	2,8	2,3	2,0	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
Compostos oxissulfurados 1	CnH2n-28 S O	20	15	15,0	7,5	5,0	3,8	3,0	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
Compostos oxissulfurados 1	CnH2n-30 S O	21	16	16,0	8,0	5,3	4,0	3,2	2,7	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6
Compostos oxissulfurados 2	CnH2n-10 S O2	6	6	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Compostos oxissulfurados 2	CnH2n-12 S O2	8	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Compostos oxissulfurados 2	CnH2n-14 S O2	10	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Compostos oxissulfurados 2	CnH2n-16 S O2	11	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
Compostos oxissulfurados 2	CnH2n-18 S O2	12	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Compostos oxissulfurados 3	CnH2n-10 S O3	6	6	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Compostos oxissulfurados 3	CnH2n-12 S O3	7	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Compostos oxissulfurados 3	CnH2n-14 S O3	10	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Compostos oxissulfurados 3	CnH2n-16 S O3	10	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
Compostos oxissulfurados 3	CnH2n-18 S O3	12	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Compostos oxissulfurados 3	CnH2n-20 S O3	13	11	11,0	5,5	3,7	2,8	2,2	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4

Figura B.4 – Resultados: série homóloga de compostos nitrogenados até n=27

Série homóloga	Fórmula	nº de C	DBE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
compostos nitrogenados 1	CnH2n-3 N	3	3	3,0	1,5	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
compostos nitrogenados 1	CnH2n-5 N	4	4	4,0	2,0	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
compostos nitrogenados 1	CnH2n-7 N	5	5	5,0	2,5	1,7	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
compostos nitrogenados 1	CnH2n-9 N	7	6	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
compostos nitrogenados 1	CnH2n-11 N	7	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos nitrogenados 1	CnH2n-13 N	8	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos nitrogenados 1	CnH2n-15 N	9	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
compostos nitrogenados 1	CnH2n-17 N	11	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
compostos nitrogenados 1	CnH2n-19 N	11	11	11,0	5,5	3,7	2,8	2,2	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
compostos nitrogenados 1	CnH2n-21 N	13	12	12,0	6,0	4,0	3,0	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
compostos nitrogenados 1	CnH2n-23 N	15	13	13,0	6,5	4,3	3,3	2,6	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
compostos nitrogenados 1	CnH2n-25 N	17	14	14,0	7,0	4,7	3,5	2,8	2,3	2,0	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
compostos nitrogenados 1	CnH2n-27 N	19	15	15,0	7,5	5,0	3,8	3,0	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos nitrogenados 1	CnH2n-29 N	20	16	16,0	8,0	5,3	4,0	3,2	2,7	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos nitrogenados 1	CnH2n-31 N	21	17	17,0	8,5	5,7	4,3	3,4	2,8	2,4	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos nitrogenados 1	CnH2n-33 N	23	18	18,0	9,0	6,0	4,5	3,6	3,0	2,6	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6
compostos nitrogenados 1	CnH2n-35 N	25	19	19,0	9,5	6,3	4,8	3,8	3,2	2,7	2,4	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7
compostos nitrogenados 1	CnH2n-37 N	26	20	20,0	10,0	6,7	5,0	4,0	3,3	2,9	2,5	2,2	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
compostos nitrogenados 1	CnH2n-39 N	27	21	21,0	10,5	7,0	5,3	4,2	3,5	3,0	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8
compostos nitrogenados 1	CnH2n-41 N	29	22	22,0	11,0	7,3	5,5	4,4	3,7	3,1	2,8	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8
compostos nitrogenados 1	CnH2n-43 N	32	23	23,0	11,5	7,7	5,8	4,6	3,8	3,3	2,9	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9
compostos nitrogenados 1	CnH2n-45 N	34	24	24,0	12,0	8,0	6,0	4,8	4,0	3,4	3,0	2,7	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9
compostos nitrogenados 1	CnH2n-47 N	35	25	25,0	12,5	8,3	6,3	5,0	4,2	3,6	3,1	2,8	2,5	2,3	2,1	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9
compostos nitrogenados 1	CnH2n-49 N	36	26	26,0	13,0	8,7	6,5	5,2	4,3	3,7	3,3	2,9	2,6	2,4	2,2	2,0	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0
compostos nitrogenados 1	CnH2n-51 N	36	27	27,0	13,5	9,0	6,8	5,4	4,5	3,9	3,4	3,0	2,7	2,5	2,3	2,1	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0
compostos nitrogenados 2	CnH2n-12 N2	8	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos nitrogenados 2	CnH2n-14 N2	9	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
compostos nitrogenados 2	CnH2n-16 N2	10	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
compostos nitrogenados 2	CnH2n-18 N2	12	11	11,0	5,5	3,7	2,8	2,2	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
compostos nitrogenados 2	CnH2n-20 N2	12	12	12,0	6,0	4,0	3,0	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
compostos nitrogenados 2	CnH2n-22 N2	12	13	13,0	6,5	4,3	3,3	2,6	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
compostos nitrogenados 2	CnH2n-24 N2	16	14	14,0	7,0	4,7	3,5	2,8	2,3	2,0	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
compostos nitrogenados 2	CnH2n-26 N2	18	15	15,0	7,5	5,0	3,8	3,0	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos nitrogenados 3	CnH2n-5 N3	4	5	5,0	2,5	1,7	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
compostos nitrogenados 3	CnH2n-7 N3	5	6	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
compostos nitrogenados 3	CnH2n-9 N3	6	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos nitrogenados 3	CnH2n-11 N3	7	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Figura B.5 – Resultados: série homóloga de compostos oxigenados até n=27

Série homóloga	Fórmula	nº de C	DBE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
compostos oxigenados 1	CnH2n-2 O	2	2	2,0	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
compostos oxigenados 1	CnH2n-4 O	3	3	3,0	1,5	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
compostos oxigenados 1	CnH2n-6 O	5	4	4,0	2,0	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
compostos oxigenados 1	CnH2n-8 O	5	5	5,0	2,5	1,7	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
compostos oxigenados 1	CnH2n-10 O	7	6	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
compostos oxigenados 1	CnH2n-12 O	8	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos oxigenados 1	CnH2n-14 O	9	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos oxigenados 1	CnH2n-16 O	10	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
compostos oxigenados 1	CnH2n-18 O	11	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
compostos oxigenados 1	CnH2n-20 O	13	11	11,0	5,5	3,7	2,8	2,2	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
compostos oxigenados 1	CnH2n-22 O	15	12	12,0	6,0	4,0	3,0	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
compostos oxigenados 1	CnH2n-24 O	16	13	13,0	6,5	4,3	3,3	2,6	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
compostos oxigenados 1	CnH2n-26 O	17	14	14,0	7,0	4,7	3,5	2,8	2,3	2,0	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5
compostos oxigenados 1	CnH2n-28 O	19	15	15,0	7,5	5,0	3,8	3,0	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos oxigenados 1	CnH2n-30 O	20	16	16,0	8,0	5,3	4,0	3,2	2,7	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6
compostos oxigenados 1	CnH2n-32 O	21	17	17,0	8,5	5,7	4,3	3,4	2,8	2,4	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6
compostos oxigenados 1	CnH2n-34 O	23	18	18,0	9,0	6,0	4,5	3,6	3,0	2,6	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7
compostos oxigenados 1	CnH2n-36 O	24	19	19,0	9,5	6,3	4,8	3,8	3,2	2,7	2,4	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
compostos oxigenados 1	CnH2n-38 O	26	20	20,0	10,0	6,7	5,0	4,0	3,3	2,9	2,5	2,2	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7
compostos oxigenados 1	CnH2n-40 O	26	21	21,0	10,5	7,0	5,3	4,2	3,5	3,0	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8
compostos oxigenados 1	CnH2n-42 O	29	22	22,0	11,0	7,3	5,5	4,4	3,7	3,1	2,8	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8
compostos oxigenados 1	CnH2n-44 O	31	23	23,0	11,5	7,7	5,8	4,6	3,8	3,3	2,9	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
compostos oxigenados 1	CnH2n-46 O	31	24	24,0	12,0	8,0	6,0	4,8	4,0	3,4	3,0	2,7	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9
compostos oxigenados 1	CnH2n-48 O	33	25	25,0	12,5	8,3	6,3	5,0	4,2	3,6	3,1	2,8	2,5	2,3	2,1	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9
compostos oxigenados 1	CnH2n-50 O	36	26	26,0	13,0	8,7	6,5	5,2	4,3	3,7	3,3	2,9	2,6	2,4	2,2	2,0	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0
compostos oxigenados 2	CnH2n-6 O2	4	4	4,0	2,0	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
compostos oxigenados 2	CnH2n-8 O2	5	5	5,0	2,5	1,7	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
compostos oxigenados 2	CnH2n-10 O2	6	6	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
compostos oxigenados 2	CnH2n-12 O2	8	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos oxigenados 2	CnH2n-14 O2	8	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos oxigenados 2	CnH2n-16 O2	10	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3
compostos oxigenados 2	CnH2n-18 O2	12	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
compostos oxigenados 2	CnH2n-20 O2	12	11	11,0	5,5	3,7	2,8	2,2	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
compostos oxigenados 2	CnH2n-22 O2	14	12	12,0	6,0	4,0	3,0	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
compostos oxigenados 2	CnH2n-24 O2	16	13	13,0	6,5	4,3	3,3	2,6	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
compostos oxigenados 2	CnH2n-26 O2	18	14	14,0	7,0	4,7	3,5	2,8	2,3	2,0	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5
compostos oxigenados 2	CnH2n-28 O2	18	15	15,0	7,5	5,0	3,8	3,0	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos oxigenados 2	CnH2n-30 O2	18	16	16,0	8,0	5,3	4,0	3,2	2,7	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6
compostos oxigenados 2	CnH2n-32 O2	21	17	17,0	8,5	5,7	4,3	3,4	2,8	2,4	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6
compostos oxigenados 2	CnH2n-34 O2	22	18	18,0	9,0	6,0	4,5	3,6	3,0	2,6	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7
compostos oxigenados 2	CnH2n-36 O2	22	19	19,0	9,5	6,3	4,8	3,8	3,2	2,7	2,4	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7
compostos oxigenados 2	CnH2n-38 O2	26	20	20,0	10,0	6,7	5,0	4,0	3,3	2,9	2,5	2,2	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
compostos oxigenados 2	CnH2n-40 O2	28	21	21,0	10,5	7,0	5,3	4,2	3,5	3,0	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8
compostos oxigenados 2	CnH2n-42 O2	28	22	22,0	11,0	7,3	5,5	4,4	3,7	3,1	2,8	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8
compostos oxigenados 2	CnH2n-44 O2	28	23	23,0	11,5	7,7	5,8	4,6	3,8	3,3	2,9	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
compostos oxigenados 2	CnH2n-46 O2	30	24	24,0	12,0	8,0	6,0	4,8	4,0	3,4	3,0	2,7	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9
compostos oxigenados 3																														

Figura B.6 – Resultados: série homóloga de compostos oxinitrogenados até n=27

Série homóloga	Fórmula	nº de C	DBE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
compostos oxinitrogenados	CnH2n-7 NO	4	5	5,0	2,5	1,7	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
compostos oxinitrogenados	CnH2n-9 NO	7	6	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
compostos oxinitrogenados	CnH2n-11 NO	8	7	7,0	3,5	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos oxinitrogenados	CnH2n-13 NO	9	8	8,0	4,0	2,7	2,0	1,6	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
compostos oxinitrogenados	CnH2n-15 NO	10	9	9,0	4,5	3,0	2,3	1,8	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
compostos oxinitrogenados	CnH2n-17 NO	11	10	10,0	5,0	3,3	2,5	2,0	1,7	1,4	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
compostos oxinitrogenados	CnH2n-19 NO	13	11	11,0	5,5	3,7	2,8	2,2	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
compostos oxinitrogenados	CnH2n-21 NO	14	12	12,0	6,0	4,0	3,0	2,4	2,0	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
compostos oxinitrogenados	CnH2n-23 NO	16	13	13,0	6,5	4,3	3,3	2,6	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
compostos oxinitrogenados	CnH2n-25 NO	17	14	14,0	7,0	4,7	3,5	2,8	2,3	2,0	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5
compostos oxinitrogenados	CnH2n-27 NO	18	15	15,0	7,5	5,0	3,8	3,0	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos oxinitrogenados	CnH2n-29 NO	20	16	16,0	8,0	5,3	4,0	3,2	2,7	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
compostos oxinitrogenados	CnH2n-31 NO	21	17	17,0	8,5	5,7	4,3	3,4	2,8	2,4	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6
compostos oxinitrogenados	CnH2n-33 NO	23	18	18,0	9,0	6,0	4,5	3,6	3,0	2,6	2,3	2,0	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7
compostos oxinitrogenados	CnH2n-35 NO	24	19	19,0	9,5	6,3	4,8	3,8	3,2	2,7	2,4	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
compostos oxinitrogenados	CnH2n-37 NO	26	20	20,0	10,0	6,7	5,0	4,0	3,3	2,9	2,5	2,2	2,0	1,8	1,7	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7
compostos oxinitrogenados	CnH2n-39 NO	27	21	21,0	10,5	7,0	5,3	4,2	3,5	3,0	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8
compostos oxinitrogenados	CnH2n-41 NO	31	22	22,0	11,0	7,3	5,5	4,4	3,7	3,1	2,8	2,4	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8