

# Impactos das Tecnologias nas Engenharias 5

**Franciele Bonatto  
João Dallamuta  
Rennan Otavio Kanashiro  
(Organizadores)**

**Franciele Bonatto**  
**João Dallamuta**  
**Rennan Otavio Kanashiro**  
(Organizadores)

# **Impactos das Tecnologias nas Engenharias**

## **5**

Atena Editora  
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

**Editora Chefe:** Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Diagramação e Edição de Arte:** Lorena Prestes e Geraldo Alves

**Revisão:** Os autores

### Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília  
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa  
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista  
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice  
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

I34 Impactos das tecnologias nas engenharias 5 [recurso eletrônico] / Organizadores Franciele Bonatto, João Dallamuta, Rennan Otavio Kanashiro. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias nas Engenharias; v. 5)

Formato: PDF  
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader  
Modo de acesso: World Wide Web  
Inclui bibliografia  
ISBN 978-85-7247-195-4  
DOI 10.22533/at.ed.954191503

1. Engenharia. 2. Inovações tecnológicas. 3. Tecnologia.  
I. Bonatto, Franciele. II. Dallamuta, João. III. Kanashiro, Rennan Otavio.

CDD 658.5

**Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422**

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

## APRESENTAÇÃO

Caro leitor(a)

A engenharia, em um aspecto etimológico é derivada do latim ingenium , cujo significado é "inteligência" e ingeniare , que significa "inventar, conceber". A inteligência de conceber define o engenheiro.

Fácil perceber que aqueles cujo ofício está associado a inteligência de conceber, dependem umbilicalmente da tecnologia. Mostrar parte desta ligação é o principal propósito desta obra.

Nela reunimos várias contribuições de trabalhos, ligados sobretudo a indústria petroquímica com potencial de impacto nas engenharias. São apresentados vários trabalhos de cunho tecnológico associados a temas como Biodiesel, Offshore, técnicas e ensaios associados a manutenção e segurança, processos químicos, entre outras temáticas. Todos com resultados e discussões enriquecedoras.

Aos autores dos diversos trabalhos que compõe esta obra, expressamos o nosso agradecimento pela submissão de suas pesquisas junto a Editora Atena. Aos leitores, desejamos que esta obra possa colaborar com suas carreiras e gerar uma reflexão mais aprofundada sobre a relação entre a tecnologia e a engenharia.

Boa leitura!

Franciele Bonatto  
João Dallamuta  
Rennan Otavio Kanashiro

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO RESIDUAL E CATALISADOR DO TIPO ZS/MCM-41	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>Mateus Andrade Santos da Silva</i>	
<i>Carlos Eduardo Pereira</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9541915031</b>	
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>12</b>
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE ADULTERANTES NO DIESEL S10 COM ÓLEOS VEGETAIS	
<i>Anne Beatriz Figueira Câmara</i>	
<i>Fernanda Maria de Oliveira</i>	
<i>Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura</i>	
<i>Leila Maria Aguilera Campos</i>	
<i>Clenildo de Longe</i>	
<i>Luciene da Silva Santos</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9541915032</b>	
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>24</b>
BENTONITA CÁLCICA TRATADA QUIMICAMENTE VIA ACIDIFICAÇÃO E IMPREGNADA COM ÓXIDO METÁLICO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL	
<i>Renan Pires de Araújo</i>	
<i>Yasmin Maria da Silva Menezes</i>	
<i>Erivaldo Genuino Lima</i>	
<i>Adriana Almeida Cutrim</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9541915033</b>	
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>32</b>
REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÃO COM TENSOATIVO VEGETAL	
<i>Jôsy Suyane de Brito Souza</i>	
<i>Luiz Mário Nelson de Góis</i>	
<i>José Roberto de Souza</i>	
<i>George Simonelli</i>	
<i>Luiz Carlos Lobato dos Santos</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9541915034</b>	
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>45</b>
REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR DO TIPO MOO <sub>3</sub> /MCM-41 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>André Miranda da Silva</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9541915035</b>	

**CAPÍTULO 6 ..... 53**

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL APÓS ADIÇÃO DO BIODIESEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES

*Lorena Silva Querino da Costa*  
*Tatyane Medeiros Gomes da Silva*  
*Rafael Viana Sales*  
*Anne Beatriz Figueira Câmara*  
*Leila Maria Aguilera Campos*  
*Luciene Santos de Carvalho*

**DOI 10.22533/at.ed.9541915036**

**CAPÍTULO 7 ..... 61**

DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO MATERIAL LIPÍDICO PRESENTE NO CHORUME: UM POSSÍVEL CAMINHO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

*Tamara Miranda de Moura*  
*Miguel Martins dos Santos Neto*  
*Daniele da Silva Oliveira*  
*Rafael Oliveira Batista*  
*Anne Gabriella Dias Santos*  
*Luiz di Souza*

**DOI 10.22533/at.ed.9541915037**

**CAPÍTULO 8 ..... 78**

AVALIAÇÃO DO COMPLEXO OXALATO MISTO DE NIÓBIO E TÂNTALO COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA

*Tiago Fernandes de Oliveira*  
*Maria Veronilda Macedo Souto*  
*Angelinne Costa Alexandrino*  
*Carlson Pereira de Souza*  
*Rayane Ricardo da Silva*

**DOI 10.22533/at.ed.9541915038**

**CAPÍTULO 9 ..... 87**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZNMCM-41 E NIMCM-41 APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DO DIESEL CÔMBUSTÍVEL

*Rafael Viana Sales*  
*José Alberto Batista da Silva*  
*Tatiana de Campos Bicudo*  
*Maritza Montoya Urbina*  
*Leila Maria Aguilera Campos*  
*Luciene da Silva Santos*

**DOI 10.22533/at.ed.9541915039**

**CAPÍTULO 10 ..... 99**

INFLUÊNCIA DO FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO POR SISTEMA PRESSURIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR GC/MS E GC×GC/TOF-MS

*Juciara dos Santos Nascimento*  
*Roberta Menezes Santos*  
*Flaviana Cardoso Damasceno*  
*Silvia Maria Silvia Egues*  
*Elton Franceschi*  
*Lisiane dos Santos Freitas*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150310**

**CAPÍTULO 11 ..... 112**

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM PETRÓLEO PESADO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

*Álvaro Gustavo Paulo Galvão*  
*Jildimara de Jesus Santana*  
*Izabel Kaline da Silva Oliveira*  
*Emily Cintia Tossi de Araújo Costa*  
*Djalma Ribeiro da Silva*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150311**

**CAPÍTULO 12 ..... 121**

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO SARA E USO DE CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS NA AVALIAÇÃO COMPOSICIONAL DE ÓLEOS CRUS

*Keverson Gomes de Oliveira*  
*Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura*  
*José Alberto Batista da Silva*  
*Valdic Luiz da Silva*  
*Ramoni Renan Silva de Lima*  
*Luciene da Silva Santos*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150312**

**CAPÍTULO 13 ..... 131**

TÉCNICA DE INSPEÇÃO ULTRASSÔNICA PARA O MONITORAMENTO DO MECANISMO DE DANO EM DUTOS DE TRANSPORTE DE PETRÓLEO

*David Domingos Soares da Silva*  
*Genilton da França Barros Filho*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150313**

**CAPÍTULO 14 ..... 138**

USO DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO BASEADO EM PARÂMETROS MAGNÉTICOS COMO TÉCNICAS AVANÇADAS DE MANUTENÇÃO PARA O MONITORAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DE EQUIPAMENTOS OFFSHORE

*David Domingos Soares da Silva*  
*Genilton da França Barros Filho*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150314**

**CAPÍTULO 15 ..... 144**

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA (CFD) DE VAZAMENTO DE GASES INFLAMÁVEIS EM PLATAFORMAS OFFSHORE

*Davith da Silva Campos*  
*Anaximandro Anderson Pereira Melo de Souza*  
*Paulo Emanuel Medeiros Paula*  
*Lígia Maria dos Santos Barros Rodrigues*  
*Luís Jorge Mesquita de Jesus*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150315**

**CAPÍTULO 16 ..... 153**

CONCEPTUAL DEVELOPMENT OF AN UNDERGROUND EXCAVATION TECHNIQUE

*Lidiani Cristina Pierri*  
*Rafael Pacheco dos Santos*  
*Jair José dos Passos Junior*  
*Anderson Moacir Pains*  
*Marcos Aurélio Marques Noronha*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150316**

<b>CAPÍTULO 17 .....</b>	<b>164</b>
ANÁLISE DE UM TESTE DE FORMAÇÃO A POÇO REVESTIDO DA BACIA POTIGUAR	
<i>Marcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado</i>	
<i>Jardel Dantas da Cunha</i>	
<i>Antônio Robson Gurgel</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.95419150317</b>	
<b>CAPÍTULO 18 .....</b>	<b>172</b>
REMOÇÃO DE ÓLEOS E TURBIDEZ DA ÁGUA PRODUZIDA DO PETRÓLEO UTILIZANDO POLIELETROLITOS COMERCIAIS	
<i>Valécia Dantas de Souza</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Márcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>Andrea Francisca Fernandes Barbosa</i>	
<i>Rafael Oliveira Batista</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.95419150318</b>	
<b>CAPÍTULO 19 .....</b>	<b>180</b>
OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE ZINCO ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DO BIODIESEL	
<i>Erivane Oliveira da Silva</i>	
<i>Guilherme Leocárdio Lucena</i>	
<i>Max Rocha Quirino</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.95419150319</b>	
<b>CAPÍTULO 20 .....</b>	<b>191</b>
ESTUDO DA LUMINOSIDADE EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE PRATA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETO EM ÁGUA POR POTENCIOMETRIA	
<i>Larissa Sobral Hilário</i>	
<i>Letícia Gracyelle Alexandre Costa</i>	
<i>Ana Gabriela Soares da Silva</i>	
<i>Henrique Borges de Moraes Juviano</i>	
<i>Djalma Ribeiro da Silva</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.95419150320</b>	
<b>SOBRE OS ORGANIZADORES.....</b>	<b>199</b>

## INFLUÊNCIA DO FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO POR SISTEMA PRESSURIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR GC/MS E GCxGC/TOF-MS

### Juciara dos Santos Nascimento

Programa de Pós-Graduação em Química, UFS,  
Rod. Marechal Randon, s/n – Jardim Rosa Elze,  
49100-000, São Cristóvão – SE – Brazil, *e-mail*:  
lisiane@ufs.br

### Roberta Menezes Santos

Rede de Biotecnologia do Nordeste – RENORBIO/  
UFS, Rod. Marechal Randon, s/n – Jardim Rosa  
Elze, 49100-000, São Cristóvão – SE – Brazil,  
lisiane@ufs.br

### Flaviana Cardoso Damasceno

Rede de Biotecnologia do Nordeste – RENORBIO/  
UFS, Rod. Marechal Randon, s/n – Jardim Rosa  
Elze, 49100-000, São Cristóvão – SE – Brazil,  
lisiane@ufs.br

### Silvia Maria Silvia Egues

Programa de Pós Graduação em Engenharia de  
Processos, Universidade Tiradentes – UNIT, Av.  
Murilo Dantas, 300, Prédio do ITP, Farolândia,  
49032-490, Aracaju, SE, Brazil, *e-mail*: egues@  
ibest.com.br

### Elton Franceschi

Programa de Pós Graduação em Engenharia de  
Processos, Universidade Tiradentes – UNIT, Av.  
Murilo Dantas, 300, Prédio do ITP, Farolândia,  
49032-490, Aracaju, SE, Brazil, *e-mail*: egues@  
ibest.com.br

### Lisiane dos Santos Freitas

Programa de Pós-Graduação em Química, UFS,  
Rod. Marechal Randon, s/n – Jardim Rosa Elze,  
49100-000, São Cristóvão – SE – Brazil, *e-mail*:  
lisiane@ufs.br  
Rede de Biotecnologia do Nordeste – RENORBIO/

UFS, Rod. Marechal Randon, s/n – Jardim Rosa  
Elze, 49100-000, São Cristóvão – SE – Brazil,  
lisiane@ufs.br

**RESUMO:** Neste trabalho foi avaliado o comportamento da distribuição de compostos ácidos nas frações SARA de petróleo oriundo do Pré-Sal empregando a Cromatografia Líquida Preparativa. O fracionamento foi realizado em sistema “home made” com pressão constante (1500 psi) para avaliar o efeito do fluxo de solvente, tamanho da coluna, quantidades de solvente e a razão benzeno:hexano dos aromáticos. A extração por troca iônica é utilizada para limpeza dos ácidos da fração de resinas e a análise de todas as condições experimentais foi realizada por GC/MS e a melhor condição analisada por GCxGC/TOF-MS. Os resultados mostraram que as variáveis como quantidade de adsorvente e quantidade de benzeno utilizado para a extração de compostos aromáticos têm influência na separação das frações e na caracterização dos ácidos naftênicos. A técnica de cromatografia bidimensional abrangente mostrou-se muito importante para a análise qualitativa de ácidos, contribuindo para a identificação de ácidos cíclicos e com mais de dois anéis na estrutura.

**PALAVRAS-CHAVE:** Petróleo, Frações, SARA, Ácidos, GCxGC

**ABSTRACT:** In this work is to study the behavior of the acids distribution in the separate the petroleum from the “pre-salt reservoir” in saturates, aromatics, resins and polar compounds employing the Preparative Liquid Chromatography technique. The separation is realized in *home made* system with constant pressure (1500 psi) to evaluate the effect of the solvent flow, length of the column, quantities of solvent and the ratio benzene/hexane of the aromatics. The ion-exchange extraction is used for clean-up of the acids of the resins fraction and the analysis of every experimental conditions were realized by GC/MS and the better condition analyzed in GCxGC /TOF-MS. The results show that the variables as quantity of adsorbent and benzene quantity used for an extraction of the aromatic compounds have influence in the separation of the fractions. The comprehensive two-dimensional gas chromatography technique shows to be very important for acids qualitative analysis contributing for the identification of cyclic acids with two and ring in the structure.

**KEYWORDS:** petroleum, SARA, acids, GCxGC, fractions

## 1 | INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, divididos em (P) parafinas, (I) isoparafinas, (O) olefinas, (N) naftênicos e aromáticos (P.I.O.N.A), ou compostos das famílias (S) saturados, (A) aromáticos, (R) resinas e (A) asfaltenos (SARA) (Ahmad et al., 2011). O fracionamento geralmente é realizado por cromatografia em coluna aberta (CCA), cromatografia líquida preparativa (PLC), cromatografia por fluído supercrítico (SFC) (Islas-Flores et al., 2005; Rogers et al., 2002).

A CCA consome grande quantidade de solvente e tempo, enquanto o SFC é uma técnica de separação verde que necessita de um alto custo do aparato experimental para trabalhar com o fluído acima da região crítica. A PLC pode ser usada para otimizar a quantidade do solvente e a fase estacionária, ter maior controle do fluxo e pressão.

Devido à complexidade do petróleo, para se obter a composição detalhada dos compostos ácidos faz-se necessário a realização de muitas etapas de separação para a elucidação deste grupo de compostos. Os ácidos naftênicos apresentam baixa volatilidade, são quimicamente estáveis, podem agir como surfactantes das emulsões, provocam a corrosão nos equipamentos de refinaria, além de contribuir para a toxicidade de vários organismos causando problemas ao ambiente marinho (Meihan et al., 2008; LESHUK ET AL, 2018). Geralmente, a análise desses ácidos envolve extrações com fases estacionárias de troca aniônica como SAX (amina quaternária) e  $\text{NH}_2$  (amino), mas tem sido amplamente modificada para a recuperação de compostos ácidos em óleos crus (De Conto, 2012, Schemeth et al., 2018).

O petróleo tem grande quantidade de isômeros ácidos e outros compostos que podem co-eluir com esses compostos, portanto as separações multidimensionais são idealmente adequadas para enfrentar os desafios analíticos associados a sua

determinação (Nizio et al, 2012). A cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS) é muito difundida para análise de ácidos naftênicos, mas perde espaço para técnicas como a cromatografia bidimensional abrangente (GC×GC) (Vanini et al, 2018). A técnica é usada *on-line* ou *off-line* com outras técnicas de separação para resolver problemas de identificação nas amostras complexas e tem melhorado a resolução de misturas complexas não resolvidas (UCM) em amostras de petróleo (Dutriez et al, 2013). Os hidrocarbonetos são muito estudados, mas é fácil encontrar aplicações para a caracterização de compostos ácidos, enxofre e nitrogenados no óleo (Machado et al., 2011).

A identificação dos hidrocarbonetos e compostos ácidos em frações de petróleo ou óleo bruto tem sido avaliada por PLC e GC×GC. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar as correlações entre as frações saturadas e hidrocarbonetos aromáticos e a análise dos ácidos naftênicos realizados por GC/MS e GC×GC/TOF-MS após a separação empregando um sistema “home made” de cromatografia líquida preparativa.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Amostras e Reagentes

A amostra de petróleo utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa PETROBRAS. Para a separação dos maltenos, anteriormente foi removido os asfaltenos afim de evitar a obstrução na entrada da coluna de acordo com a metodologia de Shi et al., 2010. Para o fracionamento dos maltenos foram utilizados hexano, benzeno, diclorometano, metanol, na extração em fase sólida (SPE) os ácidos foram eluídos com éter etílico e ácido fórmico de grau analítico (Merck, Darmstadt, Germany). A separação dos compostos foi realizada em sistema pressurizado com coluna de sílica em quatro frações (hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, compostos polares 1, compostos polares 2) e a fração de compostos polares 1 foi transferida para cartuchos com fases estacionárias comerciais NH<sub>2</sub> (Strata - aminopropyl silica) da Phenomenex para o *clean-up* dos ácidos naftênicos.

### 2.2 Fracionamento do Petróleo em Coluna Sílica Gel

O sistema de fracionamento pressurizado é composto por um reservatório de solvente ligado a uma bomba de HPLC por um tubo de polietileno (1,0 m × 3,0 mm), uma coluna de aço inoxidável (30 cm × 5 mm) empacotada com sílica gel (0,040–0,063 mm, Merck, Darmstadt, Germany). O sistema opera com pressão 1500 psi. O fracionamento foi otimizado usando 4 variáveis e 9 experimentos. As variáveis foram: razão amostra/adsorvente, volume/fluxo de solvente e razão benzeno/hexano para extração das frações aromáticas, conforme mostrado na Tabela 1. O petróleo foi

adicionado ao topo da coluna (30 ou 50 cm). O solvente pressurizado passa através da coluna e as frações são coletadas. Quatro solventes, com aumento de polaridades foram usados e produzidas 4 frações da seguinte forma: hexano (F1- hidrocarbonetos saturados), hexano/benzeno (F2 – hidrocarbonetos aromáticos), benzeno/acetona/diclorometano (F3- compostos polares 1) e metanol (F4 – compostos polares 2).

Propriedades	Analises
Densidade (°API)	16,8
Acidez Total, mg KOH g <sup>-1</sup>	3,35
N, % w/w	0,36
S, % w/w	0,56
Saturados	44,8
Aromáticos	31,3
Resinas	21,6
Asfaltenos	2,3

Tabela 1 – Principais propriedades petróleo empregado neste estudo.

### 2.3 Remoção dos Ácidos por Extração em Fase Sólida

Na SPE, a fase estacionária comercial NH<sub>2</sub> foi usada de acordo com Conto et al., (2012) para limpeza da fração (F3) obtida utilizando coluna de sílica. O cartucho de SPE com 500 mg de fase estacionária foi condicionado com 5 mL de hexano. Depois, a fração F3 (ácidos) foi eluída através da coluna e os interferentes removidos por eluição com 10 mL de hexano. A extração da fração ácida da amostra foi realizada por eluição com 20 mL de éter etílico contendo 10% (v/v) de ácido fórmico. Subsequentemente, a fração ácida foi seca sob fluxo de gás N<sub>2</sub>. Uma amostra de 1000 mg L<sup>-1</sup> foi derivatizada para posterior análise cromatográfica.

### 2.4 Derivatização

Inicialmente, a fração ácida foi derivatizada com N-tert-butildimetilsilil-N-metil-trifluoroacetamida (MTBDSTFA) conforme metodologia descrita por Campos et al., (2006). A fração ácida foi dissolvida em 200 µL de diclorometano e transferida para um *vial* adicionado 20 µL de agente derivatizante. A derivatização ocorreu sob fluxo de nitrogênio, em câmara fechada para evitar a polimerização do MTBDSTFA. Em seguida, os *vials* foram colocados em banho de areia 60 °C por 20 min, depois diluída em 1 mL de diclorometano e analisada por cromatografia gasosa.

## 2.5 Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas das frações orgânicas derivatizadas foram conduzidas em dois sistemas: GC/qMS (cromatografia gasosa/espectrometria de massas quadrupolar) e o melhor resultado analisado por GC×GC/TOF-MS. As análises no GC/qMS foram conduzidas em equipamento da Shimadzu, modelo QP 5050A, equipado com coluna capilar OV-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). As injeções foram realizadas no modo *split* (1:20) a 280 °C, usando gás de arraste hélio (Linde Gases, Canoas, Brasil, 99,999% pureza) sob fluxo 1 mL min<sup>-1</sup>. O detector com analisador Quadrupolo foi operado em modo de ionização por impacto eletrônico (70 eV) e a temperatura de interface 300 °C. A programação da rampa foi 75 °C, taxa de aquecimento 2 °C min<sup>-1</sup> até 280 °C por 30 min.

O sistema bidimensional usando foi um GC×GC/TOF-MS Pegasus IV (Leco Instruments, Saint Joseph, MI, USA), equipado com um Agilent 6890N GC (Agilent Technology, DE 153 Wilmington, USA), um modulador de jato quadrupolo de nitrogênio líquido e um amostrador automático CTC-Combi Pal (NC USA). Na primeira dimensão (1D) foi empregada uma coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e na segunda dimensão (2D) uma coluna DB-17ms (1,94 m x 0,18 mm x 0,18 µm). O injetor foi mantido a 280 °C, usando gás hélio (1 mL min<sup>-1</sup>). A programação da temperatura foi inicialmente mantida a 40 °C por 2 min, aumentada para 120 °C com taxa 10 °C min<sup>-1</sup>, depois 3 °C min<sup>-1</sup> até 180 °C e logo a seguir aquecido 10 °C min<sup>-1</sup> até 270 °C por 10 min.

A temperatura da coluna na segunda dimensão, após otimização foi mantida em 30 °C acima do forno principal. A linha de transferência MS e a temperatura foram ambas 200 °C, energia de ionização (70 eV). Faixa de massa 50–500 u, 250 scans/s e a voltagem do detector (1550 V). O processamento dos dados foi realizado utilizando software Leco ChromaTOF, versão 3.32.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Procedimento de Fracionamento em Cromatografia sob Pressão

Os experimentos realizados de acordo com a Tabela 1 separam as frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e duas frações de compostos polares. A Figura 1 mostra a recuperação em massa obtida com o procedimento de fracionamento. Na primeira fração (hidrocarbonetos saturados) foram encontrados entre 33,2 e 46,3% m/m, enquanto que na segunda fração (hidrocarbonetos aromáticos) o percentual ficou entre 14,1 e 29,4%.

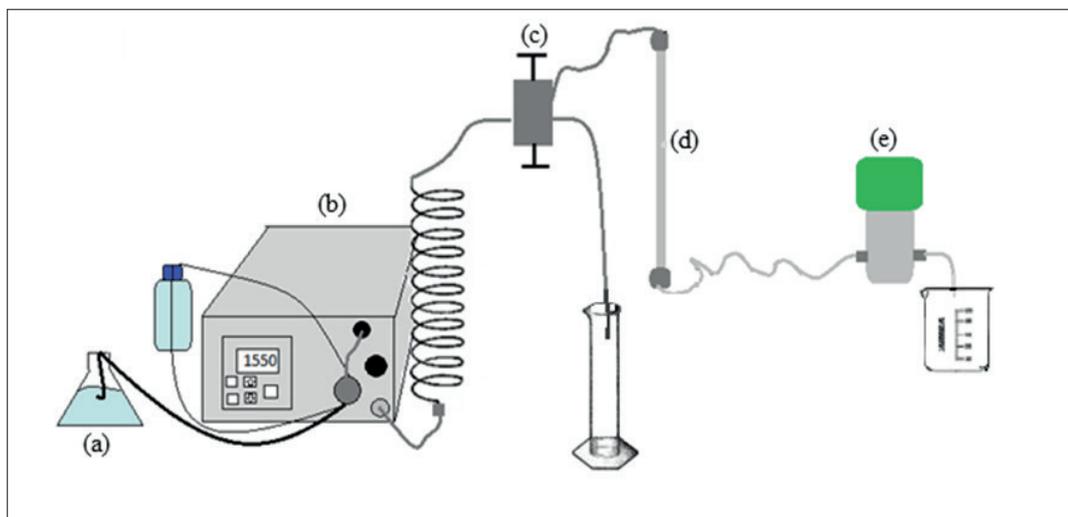


Figura 1 – Amostras petróleo fracionadas em saturados (S), aromáticos (A), resinas (R), e asfaltenos (As) nas condições experimentais descritas na Tabela II.

A remoção dos hidrocarbonetos nas duas frações pode afetar a eluição dos compostos ácidos presentes nas amostras. Os compostos ácidos foram eluídos com outros compostos na fração 3 e sua recuperação obtida variou de 21,5 para 39,5% m/m. As frações 1 e 2 não removeram totalmente os hidrocarbonetos (76,1% m/m) presentes na amostra, pois ainda estes compostos estão presentes na fração 3.

Os experimentos mostraram recuperações satisfatórias com valores entre 95,9 e 100,6 % m/m. Os compostos mais polares foram removidos da coluna com metanol na última fração com percentual de massa mínimo de 1,5% e máximo de 11,81%.

O experimento 4, com menor recuperação de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, tem a maior recuperação na terceira fração. Por outro lado, os experimentos 2, 3 e 5 mostraram menor recuperação da fração 3 e alta recuperação das frações de hidrocarbonetos.

A relação amostra/adsorvente influenciou na recuperação das três frações iniciais. A Figura 2 mostrou que quanto mais a fração 1 foi removida, menor foi a massa das frações 2 e 3. Os experimentos 1, 2 e 3 mostraram que, à medida que aumentou a relação amostra/adsorvente aumentou a massa da fração hidrocarbonetos.

A fração 1 apresentou pouco afinidade com a sílica e foi facilmente solúvel em solvente apolar. A relação entre a fase estacionária e os compostos pode ser explicada pela seletividade que depende da capacidade que o adsorvente possui em reter alguns compostos e discriminar outros. Segundo Liar et al., (1998), os hidrocarbonetos saturados presentes no petróleo não têm afinidade com a sílica, portanto não são retidos na coluna, mas os compostos polares podem ter interações como dipolo/dipolo, ligação de hidrogênio e outros que mais atraem fase estacionária.

De acordo com ficha técnica da empresa a amostra utilizada neste trabalho apresentou 31,3% em massa de compostos aromáticos. Para remover esses compostos foram realizados testes com concentração variada de benzeno. Forças de solventes inadequadas resultaram em muita sobreposição entre as frações quando

a coluna de sílica foi usada para separar aromáticos de outros compostos presentes na amostra. Nos experimentos 1, 4, 5 foi possível avaliar a influência do benzeno na segunda fração. A recuperação com 0,05, 0,1 e 0,5 de relação benzeno/hexano foi de 14,1%, 25,8% e 29,4%, respectivamente. Embora os testes tenham obtidos menores valores em relação à amostra, a recuperação aumenta com maiores concentrações de benzeno.

Os mecanismos de adsorção dos compostos aromáticos, em fase normal, são tipicamente regidos por forças eletrostáticas. O benzeno e hidrocarbonetos aromáticos são considerados moléculas apolares porque não possui ou tem pouco momento de dipolo, mas tem um maior momento de quadrupolo (Wan, 1997). A tendência de polarização facilita a solubilidade dos compostos aromáticos retidos em sílica. A maior remoção dos compostos foi realizada quando aumenta a interação pi-pi entre o benzeno e compostos aromáticos.

Outros efeitos podem ser manipulados para não interferir na co-eluição dos picos, como selecionar o volume apropriado de solvente, a taxa de fluxo do solvente e comprimento da coluna. Neste trabalho o volume de 15 e 25 mL e o fluxo 0,5 e 1,0 mL min<sup>-1</sup> do solvente foram avaliados (experimentos 5, 6 e 7), mas a separação total não foi efetiva. Com relação ao comprimento da coluna, o aumento do volume do solvente proporcionou maior interação do solvente com a coluna e facilitou a separação dos picos. Os compostos polares com forte interação com sílica movimentaram o tempo de eluição e ficaram mais retidos na coluna. Nos experimentos 1 e 9 a coluna de comprimento foi aumentada de 30 a 50 cm e a fração 1 diminuiu de 38 para 36% em massa e a fração 2 de 29,5 para 24% em massa, mas a fração 3 aumentou de 27,6 para 29,6% em massa, respectivamente, demonstrando que não houve diferenças nestas frações.

## 3.2 Caracterizações dos Compostos Ácidos

### 3.2.1 ANÁLISES GC/qMS

A fração F3 dos 9 experimentos foram analisadas por GC/qMS e mostraram diferenças nas composições dos ácidos naftênicos. Os ácidos naftênicos  $Z=0$ ,  $Z=-2$ ,  $Z=-4$ ,  $Z=-6$  corresponde aos ácidos naftênicos de cadeia acíclica e ácidos de 1, 2 e 3 anéis, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 2. A distribuição de ácidos foi dependente das condições de fracionamento, mas os ácidos acíclicos corresponderam a mais de 72% dos ácidos presentes na amostra.

Pode ser observado que a distribuição diminui com o aumento do número de anéis. Somente os experimentos 3, 4, 8 e 9 mostraram compostos com 3 anéis, o qual corresponde a um valor menor que 10%. Os ácidos com 1 anel foram encontrados em todos os experimentos, enquanto que os ácidos com 2 anéis não foram encontrados nos experimentos 3 e 5.

Exp.	Coluna (cm)	Amostra/ Adsorvente (g/g)	fluxo (mL min <sup>-1</sup> )	Solução de BH*	
				benzeno/ hexano (v/v)	volume (mL)
1	30	0,04	0,5	0,5	15
2	30	0,06	0,5	0,5	15
3	30	0,09	0,5	0,5	15
4	30	0,03	0,5	0,05	15
5	30	0,03	0,5	0,1	15
6	30	0,03	0,5	0,1	25
7	30	0,03	1	0,1	25
8	50	0,04	0,5	0,5	15
9	50	0,02	0,25	0,5	15

Tabela 2 – Condições experimentais para fracionamento do petróleo usando coluna de sílica.

Quando aumentou a razão amostras/adsorvente nos experimentos 1, 2 e 3 diminuiu a proporção de ácidos acíclicos em relação aos ácidos cíclicos. Como os ácidos cíclicos estão presentes em baixa concentração, a pequena quantidade de amostras pode ser um fator limitante na identificação destes ácidos.

A coluna de 50 cm de comprimento mostrou melhor separação das frações e foi possível identificar maiores quantidades de compostos ácidos acíclicos e cíclicos quando comparado com os experimentos realizados em coluna de 30 cm. Nos experimentos 4 e 5 foi possível avaliar a influência da razão benzeno/hexano na extração dos compostos ácidos (fração 3). A eluição da fração 3 mostrou-se dependente das frações de hidrocarbonetos, os compostos acíclicos correspondem a mais de 91% da distribuição dos ácidos e no experimento 5 na concentração de 0,1 v/v benzeno/hexano não foi possível identificar ácidos cíclicos com dois ou mais anéis. Os resultados indicaram que compostos cíclicos podem ser eluídos juntamente com compostos aromáticos na fração 2.

A Figura 2 mostra o gráfico em três dimensões das análises GC/qMS de quatro experimentos selecionados. A distribuição dos ácidos naftênicos foi realizada em um total de 27 tipos de ácidos, sendo identificados com números de carbono variando de C6 a C20.

Os ácidos de 1 anel indicam a presença de compostos de baixa massa molecular, principalmente na faixa de C6-C8 e os ácidos de 2 anéis apresentaram compostos acima de C10. Já os compostos acíclicos mostraram compostos em todas as distribuições.

A maior concentração do benzeno na eluição da fração 2 influenciou na identificação dos compostos ácidos. No experimento 4 os ácidos com Z=-4 e Z=-6 tem de 12 a 17 carbonos e Z=-2 tem 7 e 8 carbonos. No experimento 5 os ácidos maiores têm 17 carbonos, enquanto que no experimento 4 têm 14 carbonos.

A mudança na taxa de fluxo influenciou na quantidade dos ácidos com cadeias

longas. Os aumentos da vazão promoveram a eluição pela força mecânica e favoreceram remoção de compostos com baixa interação com a fase estacionária. Assim como, o aumento do comprimento da coluna (experimentos 8 e 9) apresentou área total reduzida em comparação com outros experimentos com coluna de 30 cm. O aumento de pratos teóricos aumenta a separação entre os compostos, pois aumenta a quantidade de sítios ativos e promove mais interações com compostos, no entanto, polares e às vezes pode apresentar interações irreversíveis.

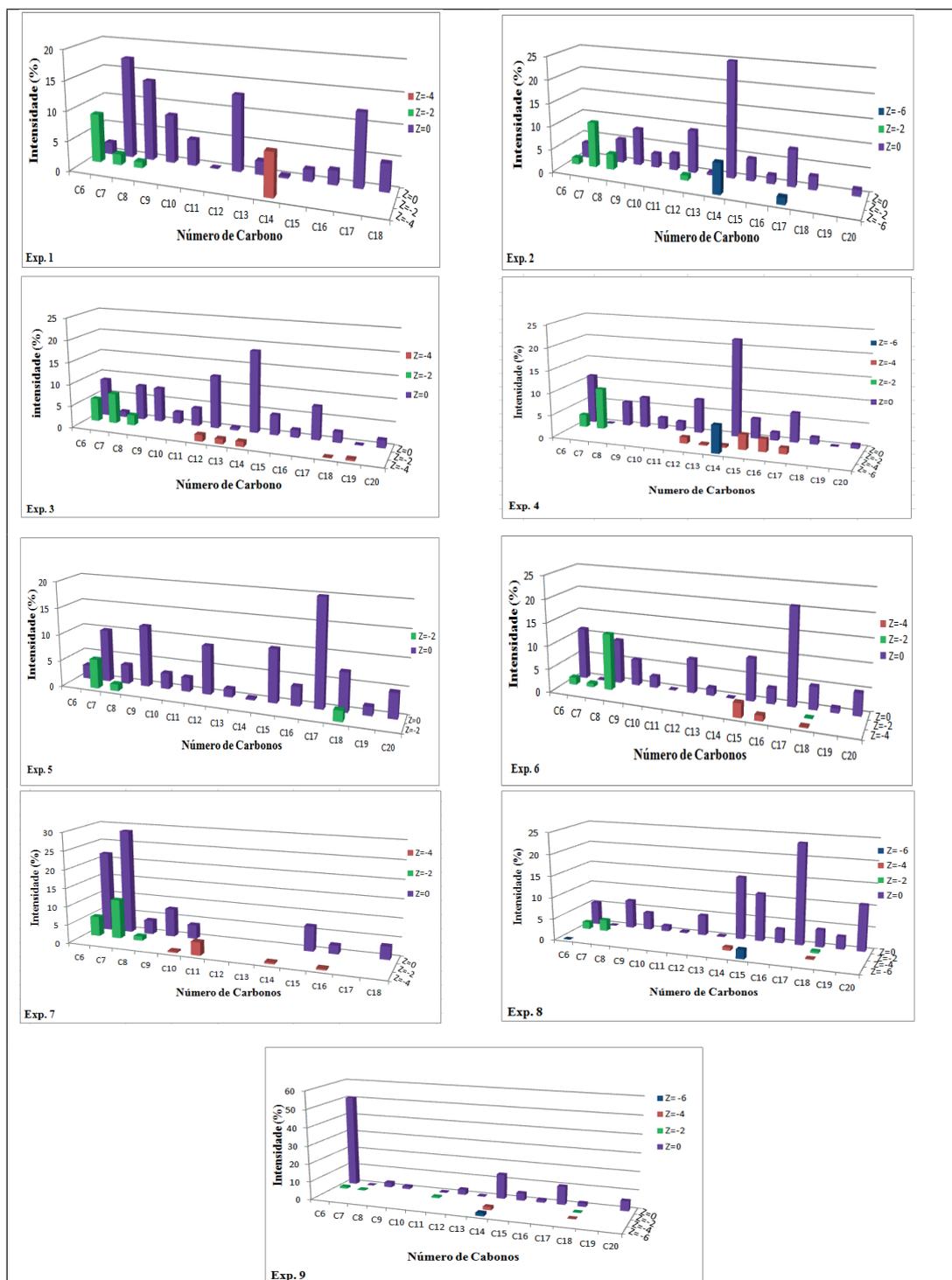


Figura 2 – Distribuição dos ácidos depois do fracionamento do petróleo em coluna de sílica.

### 3.2.2 ANÁLISES GCxGC/TOF-MS

Como o GC/qMS foram detectados 74 ácidos naftênicos nas amostras, permitindo a identificação de compostos lineares e cíclicos ( $Z=0$ ,  $Z=-2$  e  $Z=-4$ ) no óleo bruto. No entanto, o GCxGC apresentou melhor desempenho, identificando uma quantidade muito maior de isômeros e alguns ANs com três anéis, confirmando sua alta sensibilidade e capacidade de identificação (135 compostos). Estes resultados foram reforçados pelo uso de algumas ferramentas como software Cromatof™ do equipamento e os gráficos de dispersão que mostram a distribuição estruturada dos ANs no espaço bidimensional. A Figura 3 mostra os cromatogramas dos ácidos e os gráficos de dispersão para as classes de compostos de acordo com a estrutura e o número de anéis.

A distribuição dos ácidos mostrou a complexidade da amostra de petróleo, mesmo após o processo de fracionamento. Os ácidos foram distribuídos no espaço de acordo com a estrutura. A série de ácidos lineares eluiu primeiro na segunda dimensão enquanto que os ácidos cíclicos indicaram uma retenção maior na segunda dimensão, o que favoreceu a distribuição de forma estruturada. Na cromatografia bidimensional foi possível fazer a identificação de maiores quantidades de compostos ácidos, mostrando que muitos isômeros não foram percebidos na cromatografia monodimensional. A sensibilidade das análises está ligada à menor interferência da linha de base e à melhor distribuição no espaço. O aumento da resolução é devido ao sistema de modulação, o qual favorece a detecção de compostos traços.

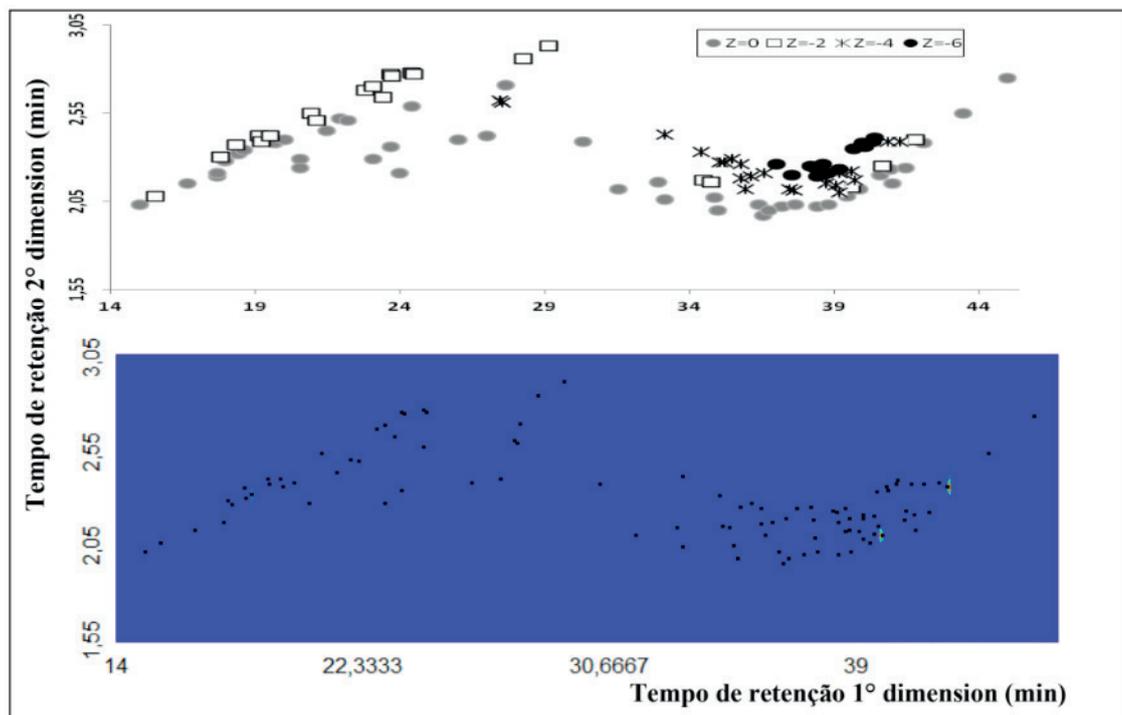


Figura 3 – Cromatogramas bidimensional e gráficos de dispersão ilustrando a distribuição dos ácidos lineares e com um, dois e três anéis ( $Z=0$ ,  $Z=-2$ ,  $Z=-4$  e  $Z=-6$ , respectivamente).

Um amplo número de co-eluições foram encontrados usando GC/qMS. Em particular, co-eluições de compostos com dois ou mais anéis e ácidos lineares, bem como compostos individuais de difícil identificação. Algumas das co-eluições foram resolvidas por GCxGC/TOF-MS outras necessitam de mais etapas de fracionamento antes da análise por cromatografia bidimensional. A Figura 4 mostra uma região expandida com co-eluições.

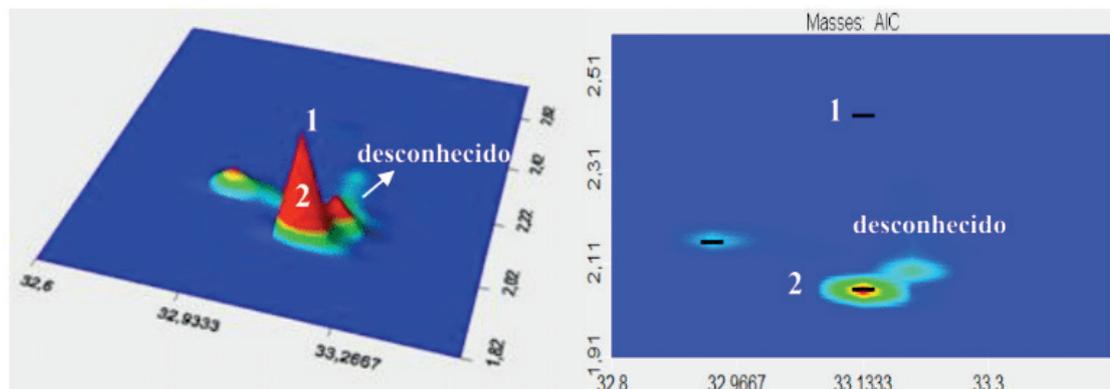


Figura 4 – Região expandida dos ácidos nos cromatogramas do GCxGC/TOFMS dos ácidos contendo compostos desconhecidos com co-eluições dos ácidos lineares (C11, Z=0; m/z =243) e ácidos cíclicos (C11, Z= -4; m/z = 239).

Como fica claro na Figura 4, GCxGC/TOF-MS oferece a separação dos compostos que não foram separados na primeira dimensão. Três compostos com o mesmo tempo de retenção na primeira dimensão, mas bem separados na segunda dimensão foram selecionados para maiores estudos detalhados. A maior intensidade dos ácidos lineares mascara os ácidos cíclicos de baixa concentração, porém os ácidos lineares são afetados por outros compostos desconhecidos. A identificação adequada da estrutura dos ácidos é usada como marcador biológico em geoquímica e índice de corrosividade na indústria de petróleo (Dias et. al., 2014). De acordo com Lo et. al., (2006) ácidos naftênicos com múltiplos anéis implicam estruturas ramificadas com mais carbonos, que são bem conhecidos por serem mais resistentes à degradação microbiana.

#### 4 | CONCLUSÕES

Os resultados reportados evidenciam a necessidade de uma etapa de pré-separação bem elaborada envolvendo processos de extração, separação e derivatização química, antes das análises por GC/qMS, para a caracterização completa dos ácidos naftênicos em petróleo. O processo de separação da amostra em frações foi capaz de eliminar uma grande quantidade de compostos interferentes, mas os ácidos podem ser extraídos em frações de hidrocarbonetos e conseqüentemente não foi identificado corretamente quando o fracionamento não foi eficiente. As variáveis adsorvente/amostra, quantidade de benzeno e taxa de fluxo influenciou na recuperação

de compostos ácidos da amostra.

A elucidação da composição do petróleo por GC/qMS ou GC×GC/TOF-MS foi essencial para este tipo de amostra na melhor determinação de compostos ácidos naftênicos. O GC×GC/TOF-MS é uma técnica que fornece considerável seletividade química, sendo indicada para análises de petróleo, mostrando ser adequada para realizar um *clean-up* da amostra, reduzindo as co-eluições e identificando maiores quantidades de compostos ácidos.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado financeiramente pelo CNPq e FAPITEC. Agradecemos ao Grupo da Elina B. Caramão pela assistência com os experimentos de GC×GC-TOFMS.

## REFERÊNCIAS

AHMAD, M. I.; ZHANG, N.; JOBSON, M. **Molecular components-based representation of petroleum fractions**. Chemical Engineering Research and Design, 89, p. 410-420, 2011.

CAMPOS, M. C. V.; OLIVEIRA, E. C.; FILHO, P. J. S.; PIATNICKI, C. M. S.; CARAMÃO, E. B. **Analysis of *tert*-butyldimethylsilyl derivatives in heavy gas oil from brazilian naphthenic acids by gas chromatography coupled to mass spectrometry with electron impact ionization**. Journal of Chromatography A, 1105, p. 95–105, 2006.

DE CONTO, J. F. B.; NASCIMENTO, J. S.; DE SOUZA, D. M. B.; DA COSTA, L. P.; EGUES, S. M. da S.; FREITAS, L. S.; BENVENUTI, E. V. **Solid phase extraction of petroleum carboxylic acids using a functionalized alumina as stationary phase**. Journal Separation Science, 35, p. 1044-1049, 2012.

DIAS, H. P.; PEREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; DIXINI, P. V.; CELANTE, V. G.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; FLEMING, F. P.; GOMES, A. O.; AQUIJE, G. M. F. V.; Romão, W. **Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy**. Fuel, 126, p. 85-95, 2014.

DUTRIEZ, T.; THIÉBAUT, D.; COURTIADÉA, M.; DULOT, H.; BERTONCINI, F.; HENNION, M-C. Application to SFC-GC×GC to heavy petroleum fractions analysis. Fuel, 104, p. 583-592, 2013.

ISLAS-FLORES, C. A.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; LIRA-GALEANA, C. Comparisons between Open Column Chromatography and HPLC SARA Fractionations in Petroleum. Energy & Fuels, 19, p. 2080-2088, 2005.

Leshuk, T.; Peru, K. M.; Livera, D.O.; Tripp, A.; Bardo, P.; Headley, J.V.; Gu, F., **Petroleomic analysis of the treatment of naphthenic organics in oil sands process-affected water with buoyant photocatalysts** Water Research 141, p. 297-306, 2018.

LIAR, Y.; DENG, X.; YU, W. **Group-type analyses of heavy petroleum fractions by preparative liquid chromatography and synchronous fluorescence spectrometry: analyses of aromatics by ring number of Liaohe vacuum gas oil, coker gas oil and heavy cycle oil**. Fuel, 17, 4, p. 211-284, 1998.

- LO, C. C.; BROWNLEE, B. G.; BUNCE, N. J. **Mass spectrometric and toxicological assays of Athabasca oil sands naphthenic acids**. *Water Research*. 40, p. 655-664, 2006.
- MACHADO, M. E.; BREGLES, L. P.; MENEZES, E. W.; CARAMÃO, E. B.; BENVENUTTI, E. V.; ZINI, C. A. **Comparison between pre-fractionation and fractionation process of heavy gas oil for determination of sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography**. *Journal of Chromatography A*. 1274, 25, p.165-172, 2013.
- MACHADO, M. E.; CARAMÃO, E. B.; ZINI, C. A. **Investigation of sulphur compounds in coal tar using monodimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography**. *Journal of Chromatography A*. 1218, 21, p. 3200-3207, 2011.
- MEIHAN, X.; SCOTT, A. C.; FEDORAK, P.M.; BATAINEH, M.; MARTIN, A. *Environmental Science Technology* 42, p. 1290-1295, 2008.
- NIZIO, K. D.; MCGINITIE, T. M.; HARYNUK, J. J. *Comprehensive multidimensional separations for the analysis of petroleum*. *Journal of Chromatography A*. 1255, p. 12-23, 2012.
- WAN, Q-H.; RAMALEY, L.; GUY, R. **Quadrupolar Effects on the Retention of Aromatic Hydrocarbons in Reversed-Phase Liquid Chromatography**. *Analytical Chemistry*. 69, p. 4581-4585, 1997.
- ROGERS, V. V.; LIBER, K.; MACKINNON, M. D. **Isolation and characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands tailings pond water**. *Chemosphere* 48, p. 519–527, 2002.
- Rudyk, S.; **Relationships between SARA fractions of conventional oil, heavy oil, natural bitumen and residues**. *Fuel* 216, p. 330–340, 2018
- SCHEMETH D.; NIELSEN, N. J.; CHRISTENSEN, J. H.; **SPE-LC-MS investigations for the isolation and fractionation of acidic oil degradation products**. *Analytica Chimica Acta* 1038, p. 182- 190, 2018.
- SHI, Q.; HOU, D.; CHUNG, K. H.; XU, C.; ZHAO, S.; ZHANG, Y. **Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) and non-basic nitrogen fractions analyzed by negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry**. *Energy Fuels*, 24, p. 2545-2553, 2010.
- VANINI, G; PEREIRA, V. B; ROMÃO W., GOMES, A.O.; OLIVEIRA, L.M.S.L.; DIAS, J. C. M.; AZEVEDO, D.A, **Analytical advanced techniques in the molecular-level characterization of Brazilian crude oils**, *Microchemical Journal* 137,p. 111-118, 2018.

Agência Brasileira do ISBN  
ISBN 978-85-7247-195-4

