

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE
PETRÓLEO

PROJETO ENGENHARIA
DESENVOLVIMENTO DO SOFTWARE
Software para tratamentos de dados FT-ICR MS e aplicações geoquímicas
TRABALHO DA DISCIPLINA PROGRAMAÇÃO PRÁTICA

Versão 1:
Jimmy Ribeiro Barreto
Lucas Ignácio Hespanhol
Prof. André Duarte Bueno

MACAÉ - RJ
Novembro - 2021

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Escopo do problema	2
1.2	Objetivos	4
2	Especificação	7
2.1	Especificação do programa: descrição dos requisitos	7
2.1.1	Definições da interface	8
2.1.2	Entrada e saída de dados	8
2.2	Especificação do software: descrição dos requisitos	9
2.2.1	Nome do sistema-produto	9
2.2.2	Requisitos funcionais	9
2.2.3	Requisitos não funcionais	9
2.3	Casos de uso do software	10
2.3.1	Diagrama de caso de uso geral	10
2.3.2	Diagrama de caso de uso específico	12
3	Elaboração	13
3.1	Análise de domínio	13
3.2	Formulação teórica	13
3.2.1	Espectrômetro de massas	14
3.2.2	Injeção de amostra	15
3.2.3	Fontes de ionização	16
3.2.4	Analisadores	17
3.2.5	Petroleômica por FT-ICR MS	19
3.2.6	Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray (MS-ESI)	20
3.2.7	Tratamento e interpretação de Dados obtidos na Análise Petroleômica	20
3.3	Identificação de pacotes – assuntos	30
3.3.1	Diagrama de pacotes – assuntos	30
4	AOO – Análise Orientada a Objeto	31
4.1	Diagramas de classes	31
4.1.1	Dicionário de classes	31

4.2	Diagrama de sequência – eventos e mensagens	32
4.2.1	Diagrama de sequência geral	32
4.3	Diagrama de sequência específico	35
4.4	Diagrama de atividades	35
5	Projeto	36
5.1	Projeto do sistema	36
5.2	Projeto orientado a objeto – POO	36
5.3	Diagrama de componentes	37
6	Teste	39
6.1	Teste 1: Testar a entrada de dados e cr	39
6.2	Teste 2	41
6.3	Teste3	41
7	Documentação	46
7.1	Documentação do usuário	46
7.1.1	Como instalar o software	46
7.1.2	Como rodar o software	47
7.2	Documentação para desenvolvedor	47
7.2.1	Dependências	47
7.2.2	Como gerar a documentação usando doxygen	48
	Referências Bibliográficas	50

Capítulo 1

Introdução

A espectrometria de massas é uma técnica analítica que atualmente permite desde análises de um único íon molecular até o perfil da distribuição de íons em amostras complexas como o petróleo. Isto é possível por meio da análise direta com diferentes fontes de ionização e devido ao desenvolvimento de analisadores de massas de alta resolução, tais como a espectrometria de massas por ressonância ciclotrônio de íons e transformada de Fourier (FT-ICR MS) (Kujawinski, 2002)[1]. Esta ciência dedicada à caracterização química do petróleo por técnicas de espectrometria de massas de alta resolução e exatidão tem sido chamada de HRMS (do inglês, *High Resolution Mass Spectrometry*) é conhecida popularmente como “Petroleômica” e permite medidas qualitativas e quantitativas detalhadas e confiáveis, de maneira direta e rápida (~7 minutos)[?](Corilo, 2011). Sendo possível determinar as fórmulas moleculares de milhares de componentes polares de petróleo e de seus derivados (Figura 1.1), e assim ordená-los e classificá-los conforme suas principais classes e seus graus de insaturação/ciclização (DBE) e seus números de carbonos (Marshall&Rodgers,2004)[2].

Como foi descrito a técnica produz uma imensidão de dados que precisam ser tratados com eficiência e agilidade não sendo viável tratá-los e interpretá-los um a um, por ferramentas estatísticas tradicionais, é preciso um software para esta finalidade. Pois o estudo do petróleo bruto à nível molecular tem sido possível devido aos principais avanços nos métodos de processamento de dados, pois cada amostra de óleo pode conter centenas de milhares de compostos. Neste sentido o presente projeto de engenharia desenvolve o software nomeado de SLAP-MS (Software Livre para Aplicação Petroleômica - *Mass Spectrometry*), um software aplicado a engenharia de petróleo e que utiliza o paradigma da orientação a objetos, com a finalidade de impulsionar a capacidade interpretativa dos dados geoquímicos.

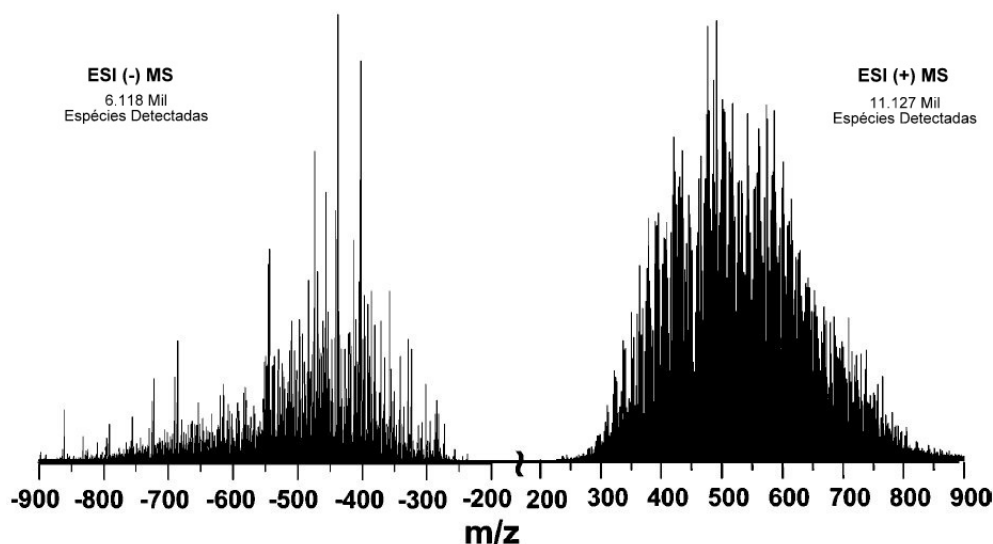


Figura 1.1: Ilustração da análise direta de petróleo por FT-ICR MS utilizando a técnica de ionização à pressão atmosférica por eletrospray (ESI): espectros adquiridos nos modos negativos e positivos de íons mais de 17 mil espécies detectadas no total. Adaptado de Marshall&Rodgers (2004)[2].

1.1 Escopo do problema

No ano de 2017 iniciei um projetos científicos na área de geoquímica do petróleo, realizado no laboratório de geoquímica do LENEP em parceria com o laboratório ThoMSon de Espectrometria de Massas da UNICAMP, estudando a distribuição de compostos polares em rochas geradoras avaliados por FT-ICR *MS* e sua aplicação como indicadores de maturação térmica. Durante esse período foram identificados pontos de melhoria como a dificuldade de manusear dados e produzir os “*insights*”, ou seja, transformá-los e organizá-los em um modelo que fosse possível a interpretações, além de criar gráficos para torná-los visíveis e interpretáveis de maneira rápida. A realização da interpretação destes dados, de forma manual, utilizando por exemplo o Excel (Microsoft) ou Calc (LibreOffice) , é um processo lento, e que pode ocasionar erros de manipulação, pois é comum em *MS*, e sobretudo em petroleômica, que se trabalhe com muitos dados ao mesmo tempo. Além disso, não é possível gerar determinados diagramas utilizando o excel de forma que, o desenvolvimento de um software para este fim é uma ferramenta útil ao aprendizado acadêmico e aplicação destes conceitos, tanto no ambiente universitário, quanto na industria.

A literatura reporta muitos trabalhos isolados de processamento de dados de *MS* para área específica, como a calibração, a detecção de padrão isotópico, entre outros. A grande maioria desses estudos tendem a ser divulgados de maneira técnica sendo comum o compartilhamento de Scripts, toolbox, entre outros, mas não um produto final voltado para o usuário. Neste sentido, as potencialidades dessas ferramentas se tornam pouco acessíveis as usuários com pouco ou nenhum conhecimento em programação, sobretudo em ferramentas geoquímicas.

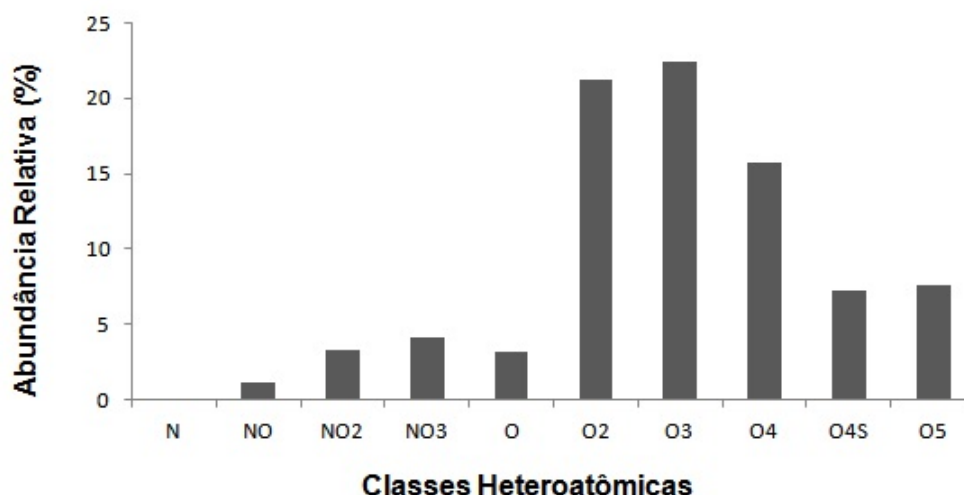


Figura 1.2: Atribuição das classes de compostos polares encontrados na matéria orgânica solúvel extraída de uma amostra de rocha geradora da Bacia d Parnaíba (Formação Pimenteiras), através do uso da técnica de ionização direta ESI (-) após tratamento por software específico de estudos em petroleômica por FT-ICR MS. Dados próprios gerados durante a Iniciação científica no LENEP/UENF.

A ideia do SLAP-MS é melhorar a agilidade do processamento final dos dados petroleômicos, mas antes disso existe várias etapas que podem ser incorporadas de acordo com as necessidades futuras. Assim que o óleo é analisado por FT-ICR MS os dados são processados por um software do equipamento e tem como saída uma lista de correlações m/z e intensidade. Esta lista de correlações e intensidades precisa passar por um robusto processamento de validação dos dados, que inclui a seleção de sinais reais/ruídos, calibração espectral, comparação em banco de dados teóricos, validação de padrões, entre outros.

Todo esse processo descrito na Figura 1.3 influenciam nas atribuições moleculares para amostras, sendo indispensável para a petroleômica. O software PetroMS realiza este robusto processamento, ele é fruto de uma parceria entre a Petrobras e o Instituto de Química da Unicamp em 2011, porém não é um software livre e nem comercial, o que limita seu acesso. Existe também alguns outros softwares comerciais, com o Composer da *Sierra Analytics*, todavia é um software de licença paga. Por isso, trabalhar no desenvolvimento de uma aplicação de MS para atender as demandas específicas do laboratório de geoquímica do LENEP/UENF se faz necessário, podendo auxiliar alunos da graduação, mestrando e doutorando no tratamento e visualização dos dados.

O resultado do processamento em espectrometria de massas pode ser melhor visualizados na forma de gráficos e diagramas. Atualmente, os principais software em espectrometria de massas tendem a focar ou na etapa de assimilações de fórmulas químicas ou na visualização de dados. A Figura 1.4 representa um esboço do fluxo completo de processamento que se aproxima dos softwares descritos acima (PetroMS e Composer). Embora seja de grande importância um software completo que realiza todo o fluxo descrito na Fi-

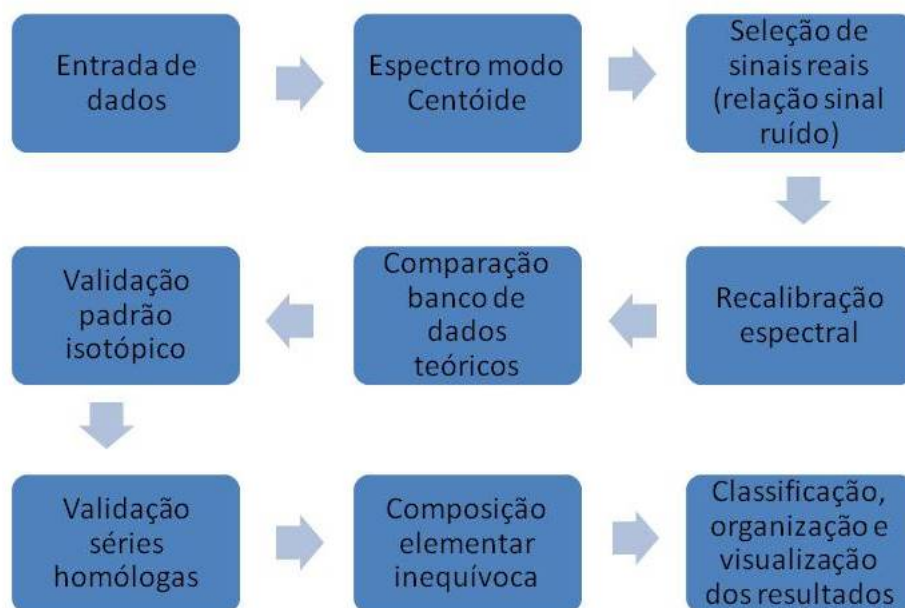


Figura 1.3: Esquema geral de processamento de dados para análise de dados de Petroleômica por FT-ICR MS. Adaptado de (Corilo, 2011)[?].

gura 1.4 o tempo necessário para o desenvolvimento seria muito longo, não sendo possível executá-lo dentro do tempo da disciplina. Sendo assim, o software irá executar apenas a etapa de tratamento final dos dados e visualização. Na Figura 1.5 o software *SLAP-MS* receberá um arquivo *txt**, e irá ler os dados, processar e interpretar para que possa ser visualizado pelos principais gráficos usados nas ciências ômicas (f) e selecionados para abordagem geoquímicas. Vale ressaltar que atualmente o LENEP/UENF não dispõem de equipamentos de FT-ICR MS, nossas pesquisas são desenvolvidas com universidades parceiras como a Unicamp, e as análises são enviadas na etapa (e), então o software *SLAP-MS* será muito útil.

1.2 Objetivos

Os objetivos deste projeto de engenharia são:

- Objetivo geral:
 - Desenvolver um projeto de engenharia de software para facilitar o uso da geoquímica na engenharia de petróleo.
 - Implementar um software no laboratório de geoquímica bem documentado para que alunos possam realizar melhorias e acrescentar funcionalidades.
- Objetivos específicos:
 - Impulsionar a capacidade interpretativa dos dados geoquímicos.

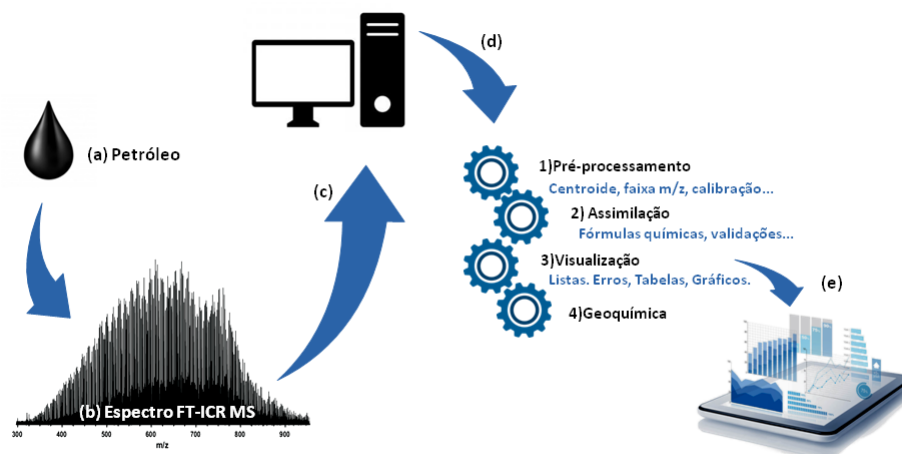


Figura 1.4: Esboço do fluxo de processo de tratamento de dados completa, desde o espectro até as análises gráficas. A amostra de petróleo (a) obtida pelo usuário é analisada por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão gerando um espectro (b). Esse espectro é então enviado para um computador que contém um software do equipamento que emite a lista de correlação m/z e intensidade (c) esta lista é então enviada por exemplo ao PetroMS (d). Então o software executa os processamentos de (1) a (2) para atribuir milhares de fórmulas químicas. Por fim, os dados podem ser reprocessados, interpretados e visualizados pelos principais gráficos (3) usados na ciência ômicas (e) e selecionados para abordagens geoquímicas.

- Facilitar o uso da petroleômica.
- Calcular o número de carbono, hidrogênio e nitrogênio.
- Calcular a distribuição heteroatômica para cada amostra.
- Calcular o número de DBE e sua distribuição para cada classe heteroatômica.
- Calcular a distribuição do número de carbono por DBE para cada classe heteroatômica.
- Calcular parâmetros geoquímicos com os dados petroleômicos.
- Plotar gráficos e diagramas.
- Modelagem estática do software (diagramas de caso de uso, pacotes e classes).
- Modelagem dinâmica do software (desenvolver algoritmos e diagramas exemplificando os fluxos de processamento).
- Simular (realizar simulações para teste do software desenvolvido)
- Implementar Manual simplificado de uso do software.

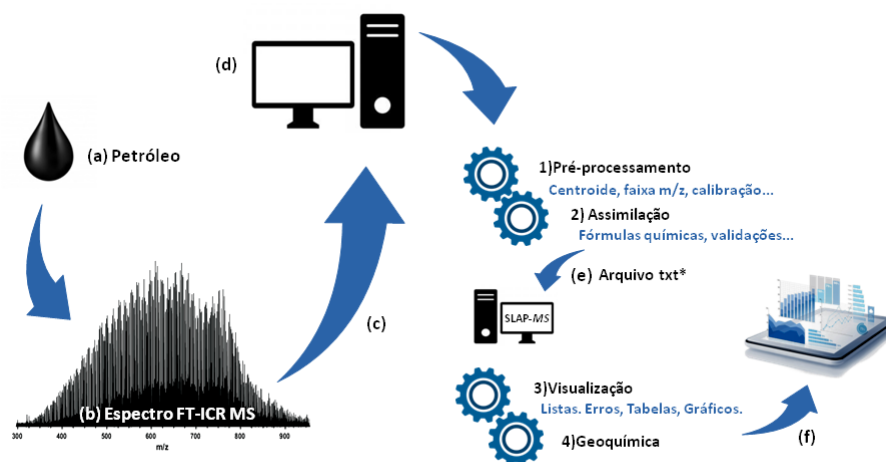


Figura 1.5: Esboço do fluxo do processo de tratamento de dados completa, incluindo agora o software a ser desenvolvido para o laboratório de geoquímica do LENEP/UENF. A amostra de petróleo (a) obtida pelo usuário é analisada por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão gerando um espectro (b). Esse espectro é então enviado para um computador que contém um software do equipamento que emite uma lista de correlação m/z e intensidade (c) esta lista é então enviada por exemplo ao PetroMS (d). Então o software executa os processamentos de (1) a (2) para atribuir milhares de formas químicas e gerar um arquivo de saída em txt*. Por fim, software SLAP-MS processa e interpreta os dados do arquivo txt*, e podem ser visualizados os principais gráficos usados na ciência ômicas (g) e selecionados para abordagens geoquímicas.

Capítulo 2

Especificação

É apresentado neste capítulo do projeto de engenharia a concepção e a especificação do sistema a ser modelado e desenvolvido.

2.1 Especificação do programa: descrição dos requisitos

A modelagem foi criada com a intenção de aumentar a capacidade interpretativa dos dados gerados por técnicas de espectrometria de massas de alta resolução e exatidão, visto que na petroleômica, os espectros de amostras de petróleo são complexos e trazem muitas informações relevantes que precisam de um processamento específico para a obtenção de dados. Abaixo descreve-se alguns requisitos do programa:

- Parâmetros petroleômicos:
 - A partir do arquivo de entrada, o software irá calcular DBE (do inglês, *Double bond equivalent*) e número de carbono para cada classe, criando novas colunas de dados no arquivo que será salvo no diretório.
 - Com o arquivo gerado na etapa anterior, o usuário poderá solicitar o cálculo da abundância relativa para todas as classes das amostras de óleo.
 - O usuário poderá solicitar o cálculo da distribuição do número de DBE para cada classe heteroatômica.
 - O usuário pode solicitar a análise gráfica de DBE *versus* o número de carbono (importante para elucidar como estão distribuídos os compostos em termos de insaturação/ciclização).
- Parâmetros geoquímicos:
 - Baseado nos dados preprocessados e na ciência petroleômica, o software disponibilizará a execução de parâmetros geoquímicos para analisar a biodegradação, maturidade térmica, ambiente deposicional, litologia e migração.

- Os gráficos serão gerados utilizando a biblioteca de plotagem C++ “matplotlib-cpp” disponível no GitHub ou software externo ainda a definir.
- O conceito de programação orientada a objeto será utilizado no desenvolvimento do software.
- A licença é a GPL 2.0.

2.1.1 Definições da interface

O software possui interface no modo texto, devido a interação simplificada entre usuário e software, oferecendo respostas instantâneas. Além disso, é multiplataforma, ou seja, pode ser executado em GNU/LINUX, UNIX, Mac Ox e Windows.

2.1.2 Entrada e saída de dados

Para entrada de dados, o usuário deverá criar um diretório intitulado de “input” onde serão colocados os arquivos que o programa irá ler para executar os cálculos. Para a saída de dados, deve ser criado um diretório intitulado de “output”, onde o programa salvará os arquivos gerados. De modo geral, a entrada de dados será feita via arquivo de disco e via teclado. A saída de dados irá depender do tipo de teste selecionado, podendo ser arquivo de disco ou gráfico. Deve-se observar que o arquivo de entrada precisa que os dados do FT-ICR MS já estejam calibrados e com suas fórmulas químicas atribuídas, como pode ser exemplificado na Figura 2.1. A figura ilustra um exemplo meramente ilustrativo dos resultados das análises feitas por FT-ICR MS, pois as análises reais podem apresentar mais de 20 mil compostos.

Class	Experimental	Recalibrated	Theoretical	Error (ppm)	Mol. Formula	Intensity
NO	304,1707	304,1706121	304,170687	0,246145002	C21H23NO	1348,461914
NO	308,202097	308,2020046	308,201987	-0,057026018	C21H27NO	1271,196899
NO	318,186309	318,186214	318,186337	0,386476747	C22H25NO	1579,099365
NO2	298,181308	298,1812213	298,181252	0,102982068	C19H25NO2	1154,061401
NO2	310,181271	310,1811756	310,181252	0,246408269	C20H25NO2	1194,04126
NO3	580,379958	580,3798089	580,379617	-0,330653414	C39H51NO3	4283,686523
NO3	582,395422	582,3952767	582,395267	-0,016695323	C39H53NO3	5045,284668
OS	651,461227	651,461076	651,460511	-0,867319339	C45H64OS	1609,996582
OS	653,476879	653,4767377	653,47616	-0,883972263	C45H66OS	2360,177734
O2	355,264342	355,2642402	355,264253	0,036160961	C24H36O2	3546,86377
O2	357,280024	357,2799208	357,279903	-0,049732827	C24H38O2	3523,14502
O3	461,306206	461,3060539	461,306118	0,13894575	C31H42O3	2931,157471
O3	461,39999	461,3998356	461,400018	0,395220995	C30H54O3	2653,901611

Figura 2.1: Exemplo do arquivo txt* que o usuário irá fornecer como entrada inicial ao software. A coluna “class” representa as classes dos compostos identificados, as colunas “Experimental”, “Recalibrated” e “Theoretical” representam os espectros m/z experimental, recalibrado e o teórico. Seguindo do erro em ppm, sua fórmula química e a intensidade.

2.2 Especificação do software: descrição dos requisitos

2.2.1 Nome do sistema-produto

Nome	SLAP-MS (Software Livre de Aplicação Petroleômica - <i>Mass Spectrometry</i>)
Componentes principais	Processar os dados finais de espectrometria de massa de alta resolução e interpretá-los, e exibir os dados em gráficos, tabelas e diagramas.
Missão	Interpretar os dados, calcular e organizar as informações para produzir tabelas, gráficos, diagramas e análises geoquímicas.

2.2.2 Requisitos funcionais

Apresenta-se a seguir os requisitos funcionais:

RF-01	O usuário tem liberdade para trabalhar com mais de uma amostra, podendo escolher classes heteroatômicas de amostras diferentes para gerar gráficos comparativos.
RF-02	O programa permite comparação gráfica de diferentes amostras de óleo.
RF-03	Permite o carregamento de arquivos criados pelo software.
RF-04	Permite a escolha das classes heteroatômicas que deseja trabalhar dentro de cada amostra.
RF-05	O usuário tem liberdade para escolher os dados que deseja exportar.
RF-06	O usuário pode plotar seus resultados em um gráfico, que pode ser salvo como imagem ou ter seus dados exportados como texto em arquivo txt*.

2.2.3 Requisitos não funcionais

Apresenta-se a seguir os requisitos não funcionais:

RNF-01	A maior parte do processamento do arquivo de entrada ocorre através da manipulação de vetores, com métodos como <code>push_back</code> , <code>push_front</code> , <code>map</code> entre outros.
---------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

RNF-02	O programa é multiplataforma, podendo ser executado em <i>Windows</i> , <i>GNU/Linux</i> ou <i>Mac</i> .
---------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------

2.3 Casos de uso do software

A Tabela 2.1 mostra a descrição do caso de uso do programa. Nela estão descritas todas as etapas realizadas no funcionamento do programa. Observa-se que se o usuário escolher uma opção não correspondente a nenhuma das alternativas para saída do programa, um exemplo de cenário alternativo - a frase “Opção inválida!”- irá aparecer na tela, e o usuário deverá selecionar outra opção.

Tabela 2.1: Caso de uso

Nome do caso de uso:	Processamento e interpretação de dados FT-ICR MS
Resumo/descrição:	Processar os dados brutos do FT-ICR MS e realizar a interpretação através da petroleômica e parâmetros geoquímicos.
Etapas:	1.Criar o diretório “input” e adicionar o arquivo a ser processado. 2.Criar o diretório “output”; 3.Escolher os parâmetros para interpretação petroleômica; 4. Escolha os parâmetros para interpretação geoquímica; 5. Gerar relatório final.
Cenários alternativos:	Um cenário alternativo envolve uma entrada errada do usuário, entrando com um arquivo não suportado ou escolhendo um número acima de 4 (que não representa nenhuma das opções de saída do programa). Neste caso, a frase “Opção inválida!” aparece na tela.

2.3.1 Diagrama de caso de uso geral

O diagrama de caso de uso geral do programa é apresentado na Figura 2.2, este diagrama representa a idealização no início antes mesmo de iniciarmos a programação. Observa-se que o usuário deve fornecer um arquivo de entrada que contenha os dados a serem processados. Este processamento irá calcular o número de moléculas de carbono, hidrogênio, nitrogênio e DBE, e os resultados serão inseridos no arquivo de entrada em quatro novas colunas. O arquivo será salvo no diretório e aberto novamente. Após este processamento inicial, o usuário deve escolher entre análise petroleômica ou geoquímica, e, em seguida, indicar o parâmetro que deseja executar, selecionando uma opção disponível. De posse dos resultados, eles serão analisados e interpretados. Já na Figura 2.3 podemos observar um diagrama criado quando já tínhamos o código finalizado.

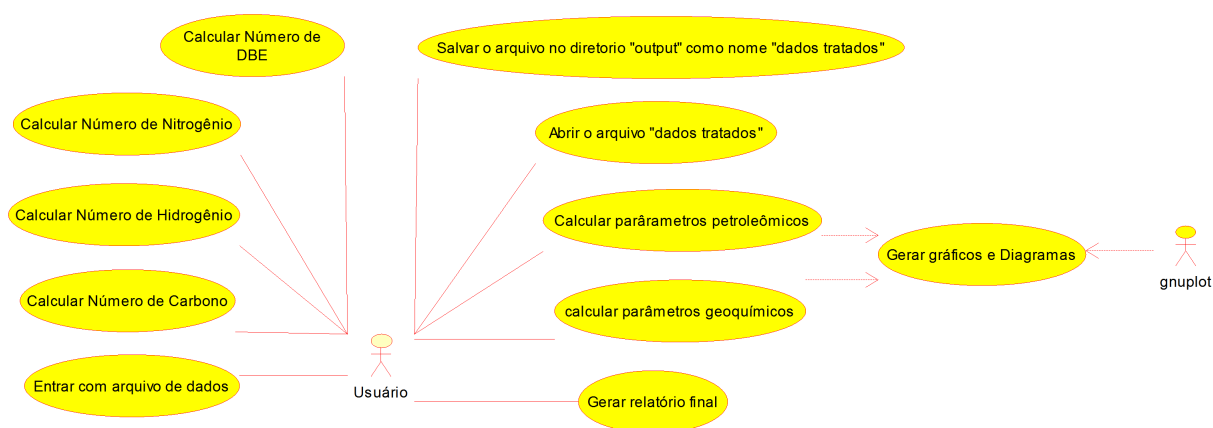


Figura 2.2: Diagrama de caso de uso genérico do processamento e interpretação de dados FT-ICR MS.

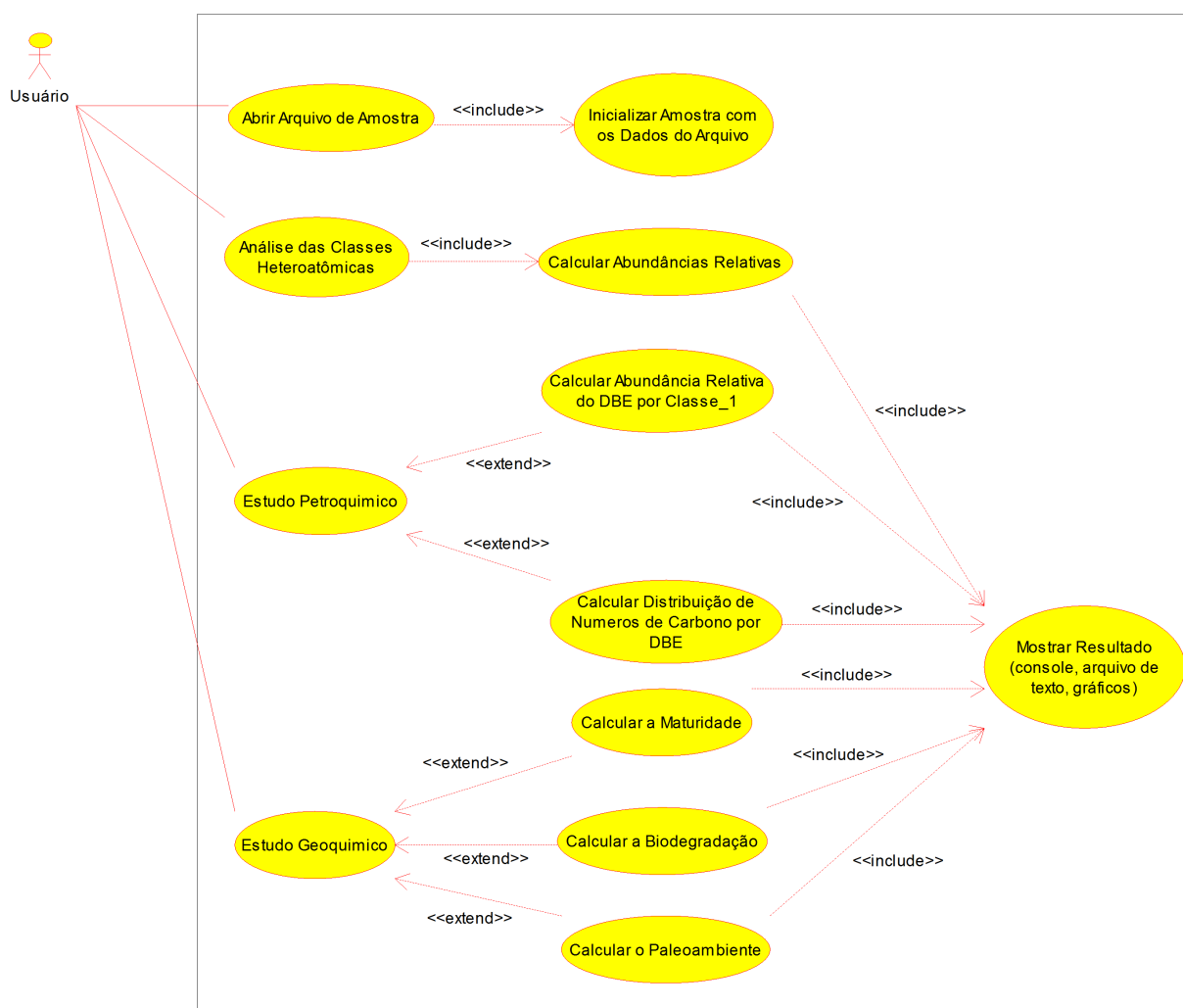


Figura 2.3: Diagrama de caso de uso completo gerado após o fim do programa.

2.3.2 Diagrama de caso de uso específico

São apresentados nas Figuras 2.4 e 2.5, os diagramas de caso de uso específico do programa para cada parâmetro disponível que se deseja-se trabalhar. A Figura 2.4 detalha o caso de uso específico que calcula os parâmetros básicos da petroleômica, e o usuário deverá escolher a opção que desejar para sua amostra de óleo. O mesmo ocorre na Figura 2.5, neste caso porém, irá calcular os parâmetros geoquímicos com base nos dados da petroleômica. Então, os resultados são gerados e informados ao usuário para que seja possível fazer a análise.

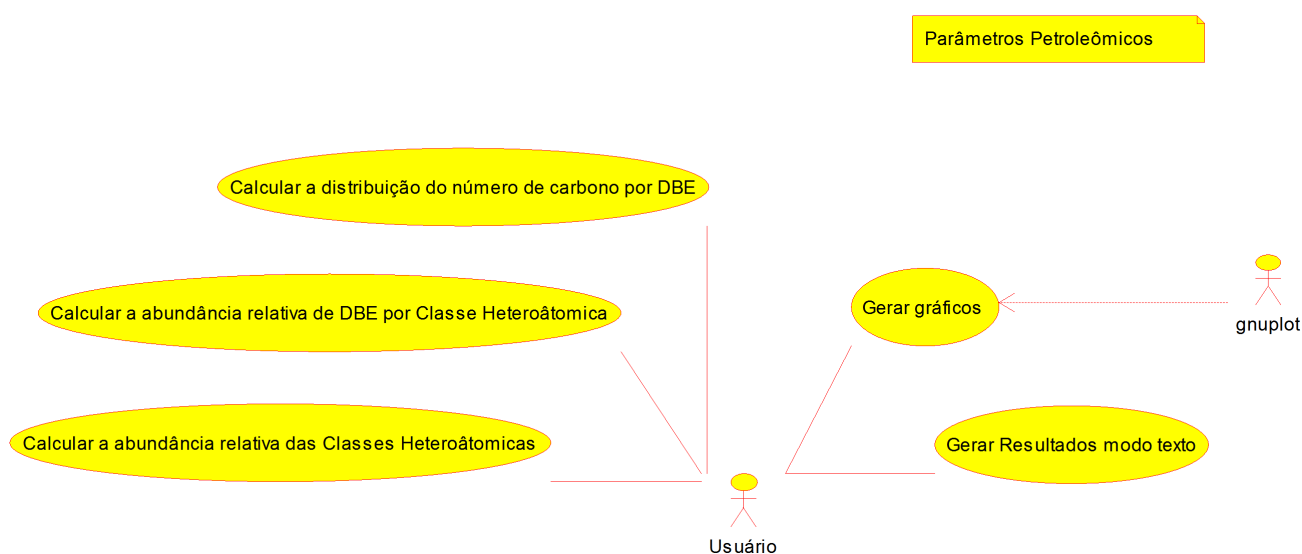


Figura 2.4: Diagrama de caso de uso específico: Parâmetros geoquímicos.

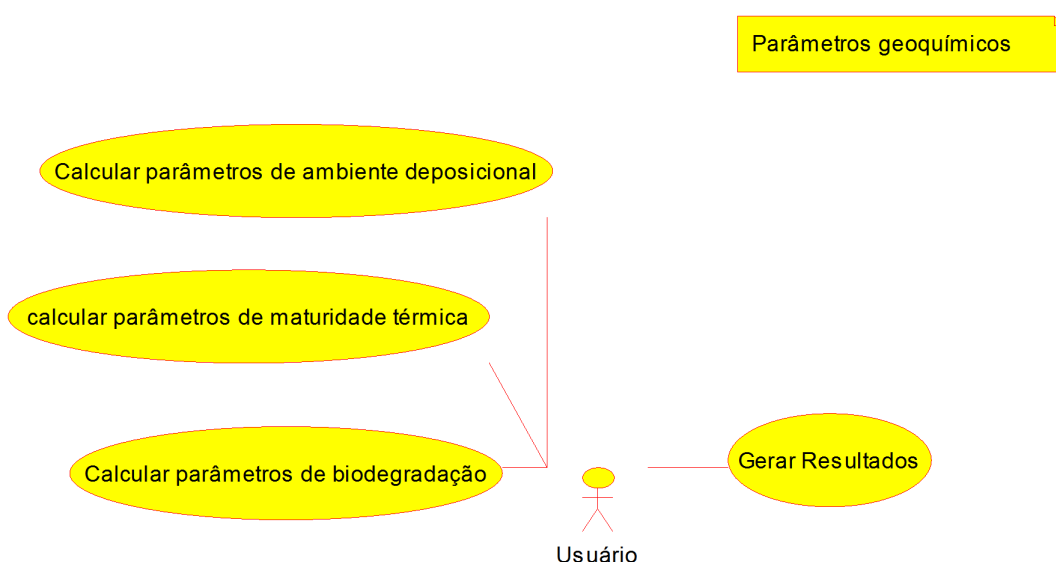


Figura 2.5: Diagrama de caso de uso específico: Parâmetros petroleômicos.

Capítulo 3

Elaboração

Neste capítulo, é realizada a análise de domínio, além da identificação dos assuntos e a diagramação de pacotes.

3.1 Análise de domínio

O desenvolvimento deste software tem como foco principal a manipulação de dados gerados nas análises de espectrometria de massas (MS), para a petroleômica, de maneira a suprir a falta de software livre nessa área, sobretudo diante da manipulação de grande volume de dados. É importante salientar que as técnicas modernas de análise química geram uma grande quantidade de informações, que precisam de maiores esforços dos pesquisadores para que se revele as características químicas das amostras analisadas. A complexidade do tratamento desses dados pode consumir muito tempo dos pesquisadores.

Os aspectos teóricos e práticos da geoquímica do petróleo são importantes para solucionar diversos problemas encontrados nas companhias de petróleo, sendo a caracterização química fundamental para diversas áreas como a exploração, o processo de refino, a qualidade do produto final, bem como o controle ambiental. Dessa maneira, a petroleômica tem sido usada na geoquímica do petróleo em uma ampla variedade de investigações, como a identificação dos níveis de maturidade, biodegradação, acidez total (TAN), corrosividade, densidade, inferir o ambiente deposicional, entre outros. [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]

3.2 Formulação teórica

O petróleo é uma mistura complexa de compostos que incluem hidrocarbonetos saturados e aromáticos, resinas, asfaltenos, pequenas quantidades de níquel, vanádio, diversos metais, entre outros (Tissot & Welte, 1984)[11][?]. Dentre esses compostos, citam-se os biomarcadores, ou fósseis geoquímicos, que são originados de organismos vivos e fornecem relevantes informações sobre sua origem, paleoambiente deposicional, evolução térmica, caminhos de migração, correlação óleo-rocha geradora e índice de biodegradação de pe-

tróleo e/ou de matéria orgânica solúvel extraída de rochas geradoras (Brock *et al.*, 2003; Neto, 1984; Peters & Moldonwan, 1993; Philp, 1985; Restlé, 1994) [12, 13, 14, 15, 16, 17].

Os biomarcadores distribuem-se dentro de várias classes de compostos saturados (alcanos lineares e ramificados, isoprenóides, cicloalcanos, terpanos bi-, tri-, tetra- e pentacíclicos e, esteranos), aromáticos (mono- e poliaromáticos) e ácidos (normalmente derivados da biodegradação de compostos saturados e aromáticos), as quais são analisadas individualmente para obtenção de parâmetros geoquímicos que podem ser aplicados na caracterização de amostras de interesse geológico.

Os avanços na área da cromatografia nas décadas de 60 e 70 proporcionaram um grande crescimento da geoquímica orgânica molecular. Os biomarcadores saturados, por compreenderem a frações mais abundantes, foram, e ainda são, os mais comumente estudados e, portanto, gerou-se um grande volume de conhecimento sobre sua aplicabilidade, como indicadores geoquímicos. Porém, dependendo do nível de maturidade de que a rocha geradora foi submetida, não é possível encontrar os biomarcadores, ou não é possível chegar a uma conclusão quanto sua maturidade ou via de migração, dificultando o processo de caracterização. Por isso, são necessárias novas abordagens e uso de técnicas mais modernas, como a espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS).

O uso da técnica FT-ICR MS vem permitindo o avanço dos estudos da parte polar do petróleo, e embora a importância dos compostos heteroatômicos ser reconhecida há algum tempo, pouco se compreende ainda sobre eles. As espécies NSO apresentam grande potencial no estudo da migração dos óleos para a definição e compreensão de propriedades e processos geoquímicos, como biodegradação, migração, avaliações de fáceis orgânicas. Estes compostos apresentam uma gama de propriedades físico-químicas muito maior em comparação com os hidrocarbonetos, e tem incentivando algumas pesquisas. estas pesquisas foram limitadas ao longo das duas últimas décadas pela falta de ferramentas analíticas adequadas (Oldenburg *et al.*, 2014)[4]. Porém, atualmente, avanços recentes, tais como espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão, permitem a análise e estudo dessas espécies à nível molecular. Para entender a peculiaridade dos dados obtidos por um espectrômetro de massa e compreender o tratamento de dados, é adequado que se identifique algumas características instrumentais dessa técnica (Schmidt *et al.*, 2015; Marshall & Rodgers, 2004)[18][2].

3.2.1 Espectrômetro de massas

O Espectrômetro de Massas é um equipamento utilizado para identificar os diferentes átomos que compõem uma substância, ou seja, ele realiza uma análise química qualitativa e quantitativa. O equipamento tem como partes principais uma fonte de íons, um analisador de massas para fazer a seleção e um detector dos íons desviados. Seu princípio de funcionamento é de seleção de massas por desvio num campo magnético, para isso

as moléculas da amostra precisam ser previamente ionizadas e, posteriormente, há uma discriminação dos íons gerados pela razão de sua massa com a sua carga (m/z) (Oyarzabal *et al.*, 2013)[?].

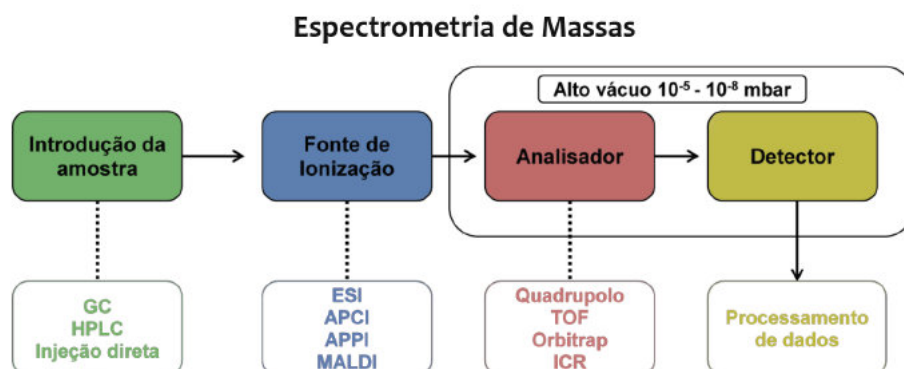


Figura 3.1: Esquema geral do espectrômetro de massas.

O sistema de ionização pode, ou não, estar submetido a uma baixíssima pressão, mas o analisador e o sistema de detecção são estrategicamente construídos para atuar em pressões inferiores a 10^{-5} mbar (Romão, 2010)[19]. A baixíssima pressão minimiza colisões entre os íons formados com as moléculas que compõe o ar.

A técnica vem sofrendo constantes melhorias instrumentais em cada etapa, seja na introdução de amostra, na fonte de ionização, no analisador (ou filtro de massa), e nos detectores que são constantemente otimizados. Das melhorias instrumentais citadas, sobressaem as que envolvem o analisador de massas e a fonte de íons. Elas são áreas de grande impacto para a petroleômica, pois contribuem para a simplificação do processamento de dados em MS (Perreira *et al.*, 2013; Corilo, 2011)[20][?].

3.2.2 Injeção de amostra

A espectrometria de massas pode atuar com infusão direta de amostra ou hifenada com diferentes técnicas de separação como a LC-MS/MS (do inglês, Liquid Chromatography–Mass Spectrometry) e GC-MS (do inglês, Gas chromatography–mass spectrometry). Todos esses meios têm sido usados para caracterização abrangente de amostras complexas. Em especial o petróleo bruto e seus constituintes mais pesados requerem metodologias mais sofisticadas de introdução de amostras. A grande variedade de metodologias possíveis usando MS deve-se, principalmente, aos diferentes tipos de fontes de ionização aplicados em diferentes amostras e espécies de interesse. Em tratamento de dados de MS, conhecer a natureza dos íons gerados pela fonte de ionização é otimizar todo o processo de atribuição de fórmulas químicas por reduzir/otimização o banco de dados de espécies teóricas (Zhan & Fenn, 2000)[21].

3.2.3 Fontes de ionização

A função principal da fonte de íons é fornecer espécies na fase gasosa ou transferir espécies iônicas em solução para a fase gasosa. As considerações mais importantes desse processo são a energia interna transferida e as características físico-químicas do analito (Romão, 2010)[19].

Durante o aperfeiçoamento da técnica de MS, inúmeros métodos geradores de íons foram propostos. A Figura 3.2 traz alguns deles e suas aplicações diante das características do analito, como a massa molecular e a polaridade da análise em MS (+/-) (Neto et al.,2010)[22].

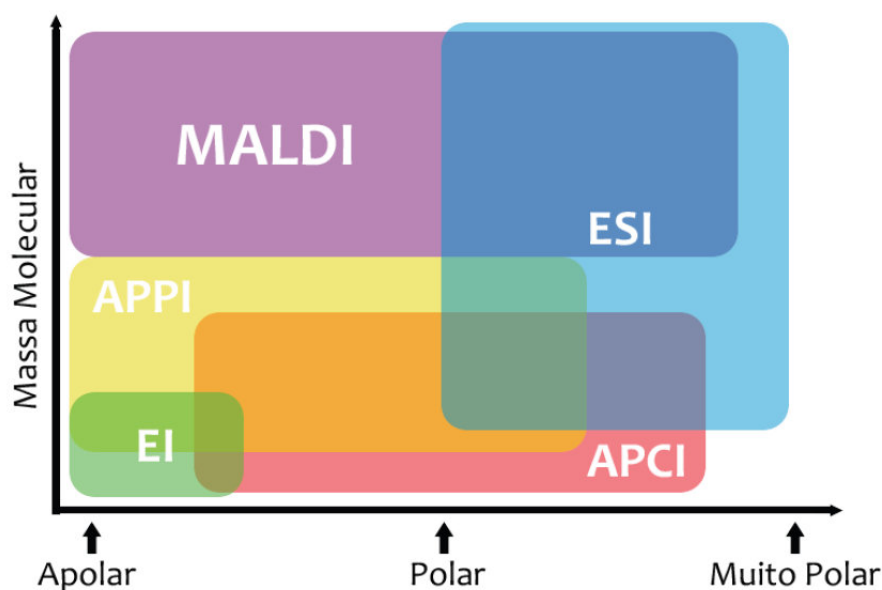


Figura 3.2: Algumas fontes de ionização a pressão atmosférica (API): Ionização e dessorção por laser assistida por matriz (MALDI); Fotoionização a pressão atmosférica (APPI); Eletrospray (ESI); Ionização por elétrons (EI); Ionização química a pressão atmosférica (APCI).

A aplicabilidade dessas fontes compreende desde moléculas apolares e voláteis, como impacto de elétrons (sigla EI, do inglês, Electron Ionization); passando por moléculas polares e de alta massa molar, como a ionização por eletrospray (sigla ESI, do inglês, Eletrospray Ionization) e também a dessorção e ionização por laser favorecida por matriz (sigla MALDI, do inglês, Matrix Assisted Lazer Desorption Ionization); até técnicas de ionização ambiente que, embora não estejam ilustradas na Figura 3, tem o seu uso crescente devido a sua simplicidade e praticidade na introdução da amostra.

As aplicações dessas fontes de íons podem ser restringidas em algumas matrizes, como no caso da EI e a CI, as quais são energéticas o suficiente para causar fragmentações extensivas, podendo dificultar a visualização do pico do íon molecular, não sendo indicada para análises do petróleo. Por outro lado, outros métodos de ionização menos energéticos, como a Ionização por Eletrospray, Ionização química a pressão atmosférica (sigla APCI, do

inglês, Atmospheric Pressure Chemical Ionization) e Fotoionização a pressão atmosférica (sigla APPI, do inglês, Atmospheric Pressure Photoionization Ionization) proporcionam íons sem excesso de fragmentação, o que facilita a construção do banco de dados em função das espécies esperadas.

Em destaque, a fonte ESI possui a habilidade de ionizar eficientemente as moléculas de massa molecular maiores (espécies multi-carregadas), de alta polaridade e de grande complexidade estrutural. Esse tipo de fonte de ionização merece destaque por empregar baixa energia na ionização, ocasionando baixa fragmentação de moléculas da amostra. Como consequência, os espectros de massas são menos complexos em relação as demais fontes, facilitando a identificação de diferentes classes de compostos presentes, principalmente em amostras de petróleo sem separação cromatográfica prévia. No entanto, a eficiência das análises também se deve a capacidade que o espectrômetro possui ao separar milhares de íons, e esse feito se deve aos analisadores de massas (Dalmaschio et al., 2014; Perreira et al., 2014; Smith et al., 2018)[23, 24, 25].

3.2.4 Analisadores

Os íons formados pela fonte de ionização são conduzidos para os analisadores de massas, que são os responsáveis por discriminar os íons formados. Existem vários tipos com diferentes eficiências de separação. No entanto, os princípios físicos que regem o seu funcionamento são os responsáveis por uma melhor discriminação das razões m/z . Esses princípios afetam o poder de resolução e exatidão dos espectros obtidos (Moraes et al., 2003) [26].

A resolução de um analisador de massas deve ser entendida como a capacidade de distinção de sinais de razões m/z próximos. Por outro lado, a exatidão indica o quão “próximo” o valor experimental obtido está do valor teórico verdadeiro (Perreira et al., 2013)[20]. Quanto maior o poder de resolução, mais complexo será o espectro para uma mesma amostra.

Analisadores como os de aprisionamento de íons IT (do inglês, Iontrap), os de tempo de voo TOF (do inglês, Time-Of-Flight) e ainda, o difundido orbitrap (OT), apresentam excelentes resoluções (Dalmaschio et al., 2014)[23]. No entanto, o analisador de ressonância ciclônica de íons ICR (do inglês, Ion Cyclotron Resonance) proporciona extrema resolução e exatidão, quando comparado com os outros anteriormente citados, principalmente quando munido previamente do analisador unitário LQT (do inglês, Linear Quadrupole Ion Trap) (Comisarow et al., 2011; Savory et al., 2011) [27, 28].

A resolução é muito importante em MS e as abordagens no tratamento de dados do espectro. A Figura 3.3a, ilustra um pico mal resolvido oriundo de um equipamento cuja resolução é unitária (como o monoquadrupolo). Neste caso, há somente a massa do íon calculada levando em consideração os isótopos mais abundantes, ou seja, a massa nominal. A relação $m/z = 249$ pode ser satisfeita com três fórmulas moleculares: $C_{20}H_9$

$+$, $C_{19}H_7N^+$ e $C_{13}H_{19}N_3O_2^+$, ou seja, para um único pico, há 3 fórmulas distintas (Romão, 2010)[19].

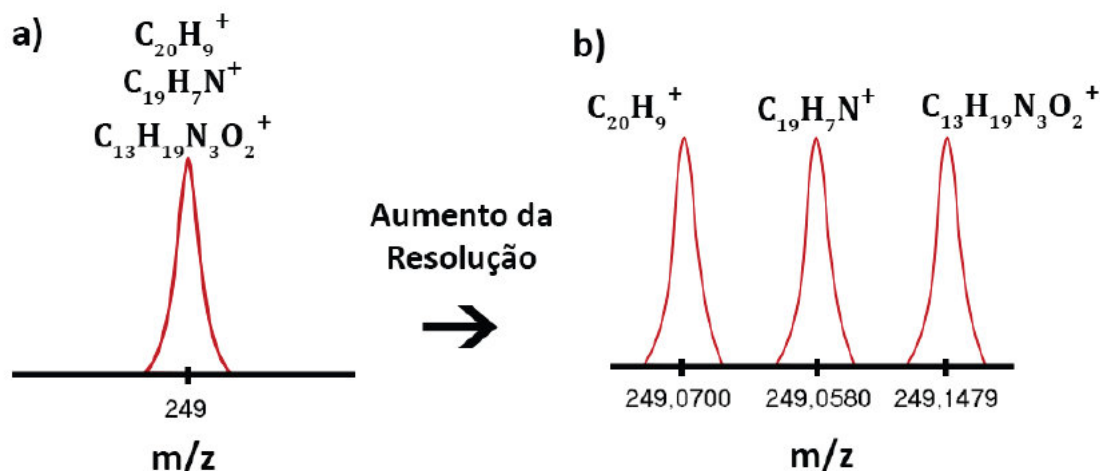


Figura 3.3: Ilustração da resolução em analisadores de massa com (a) resolução unitária e (b) alta resolução.

O desenvolvimento instrumental proporcionou novas tecnologias de analisadores, como o FT-ICR e Orbitrap. Com esses analisadores, é possível medir a massa exata levando em conta os isótopos mais abundantes. Desta forma, cada sinal m/z da Figura 3.3b podem ser distinguidos.

Quanto maior o campo magnético, maior a frequência ciclônica e, consequentemente, maior será o poder de resolução. Como mostra a Tabela 3.1, o analisador FT-ICR mais atual continua sendo uma boa opção em poder de resolução para o mesmo valor de m/z .

Tabela 3.1: Poder de Resolução em $m/z=400$ para os principais analisadores de altíssima resolução.

	Orbitrap (Standard)	FT-ICR (7, 2 Tesla)	MegaOrbitrap	FT-ICR (21 Tesla)
Resolução $mz = 400$	109902 (a)	337100 (a)	841004 (a)	2700000 (b)

Por se tratar de duas técnicas de altíssima resolução, atualmente tem-se difundido a sigla HRMS (do inglês, High Resolution Mass Spectrometry). Com elas, a análise de petróleo e derivados foram impulsionadas, o que é contemplado em diversos trabalhos científicos.

No entanto, vale destacar que o tempo de processamento dos espectros de HRMS com assimilações de fórmulas químicas, geralmente supera as etapas de preparo da amostra e obtenção dos espectros, mesmo com a possibilidade de infusão direta da mesma. Nesse sentido, os programas computacionais auxiliam no processamento espectral desses espectros e na elucidação da composição química das amostras.

3.2.5 Petroleômica por FT-ICR MS

Nessa perspectiva, surge a petroleômica como ciência usada para investigação de novos indicadores moleculares do petróleo e seus derivados, estudando de forma aprofundada as propriedades e a reatividade de um óleo específico, proporcionando maior eficiência e redução de custos desde a exploração até o refino. As técnicas modernas de MS possibilitam a análise de petróleo com rapidez (<7 minutos) e eficiência (Corilo, 2011; Marshall & Rodgers; 2004) [?, 2]. Com ela, milhares de moléculas apolares (hidrocarbonetos) e polares (N, S e O) foram avaliadas, inclusive em óleos mais pesados. Inicialmente, o espectrômetro de massas fornece o espectro de massas como o da Figura 3.4, pela distribuição m/z , em um perfil gaussiano podendo ser convertido ao modo centroide (barras centradas na média).

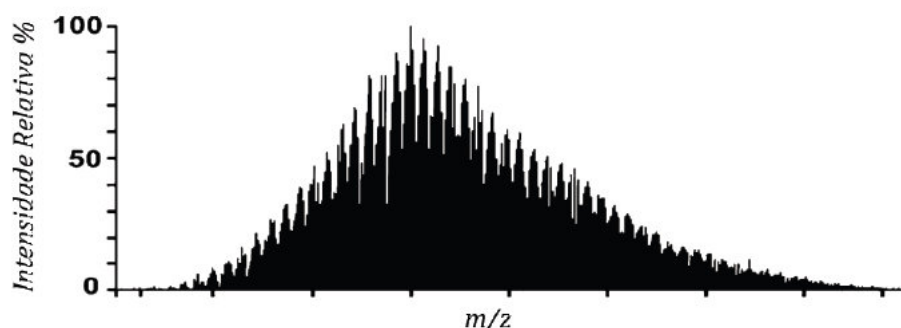


Figura 3.4: Espectro de massas de petróleo gerado a partir de FT-ICR-MS. Fonte: Adaptado de Marshall & Rodgers (2004)

A união entre a altíssima resolução dos analisadores modernos e amostras de petróleo permite a identificação de espécies isobáricas que diferem em massa em < 3 mDa com altíssima precisão de massa (erro de massa superior a 300 ppb). Nesse aspecto, os espectros chegam a ter entre 10 a 20 mil picos possíveis de atribuição.

Desta forma, nas análises de compostos em petróleo, são usados softwares que auxiliam no processamento da grande quantidade de sinais do espectro. Esses programas fazem um grande número de interações computacionais ao atribuir cada razão m/z (do espectro) a uma fórmula (de um banco de dados) com confiabilidade. Essa atribuição é assistida pela exatidão da massa (em ppm) que, quanto menor, mais próximas estão as massas teórica e experimental (Mckenna et al., 2010)[29].

As moléculas atribuídas são organizadas em classes de seus principais heteroátomos (N, NO, O₂, NS) e de acordo com seu grau de insaturação/ciclização e seu número de carbonos. Com isso, se obtém informações mais valiosas sobre a amostra de petróleo, o que otimiza o seu processamento de extração e refino (Mashall & Rodgers, 2004; Salmaschio et al., 2014)[2, 23]. Nesse sentido, a MS é uma poderosa técnica analítica capaz de determinar a composição elementar de matrizes complexas, como as de petróleo, com extrema rapidez e eficiência.

3.2.6 Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray (MS-ESI)

Os recentes avanços em espectrometria de massas com alto poder de resolução (FT-ICR MS, LTQ Orbitrap XL) aliados à seletividade do processo de ionização por eletrospray (ESI), tem permitido analisar os componentes da fração ácida presente no petróleo por meio da determinação da sua composição elementar, de forma precisa, rápida e sem necessitar de derivatização da amostra, análises estas conhecidas como petroleômica (caracterização do petróleo a nível molecular) (Corilo, 2011)[?].

3.2.7 Tratamento e interpretação de Dados obtidos na Análise Petroleômica

O alto poder de resolução da técnica de espectrometria de massas apresentada anteriormente permite assinalar um único composto a cada pico no espectro de massas obtido. As espécies ácidas são então caracterizadas por sua classe (conteúdo heteroatômico, $N_nO_oS_s$), tipo ou DBE (Double Bond Equivalent), número de anéis mais número de duplas ligações, e número de carbono (Smith et al., 2008)[?]. O DBE de um composto pode ser calculado teoricamente usando-se a Equação 1.

$$DBE = C - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} + 1 \quad (3.1)$$

Onde C é o número de carbonos, H é o número de hidrogênios e N é o número de nitrogênios. Por exemplo, ao calcularmos o valor de DBE para o ácido terpanóico bicíclico de fórmula molecular $C_{11}H_{18}O_2$ (Figura 3.5), utilizando a equação (1) mencionada anteriormente, encontramos um valor de $DBE = 3$. Isto significa que essa molécula é classificada como DBE 3 com 11 átomos de carbono.

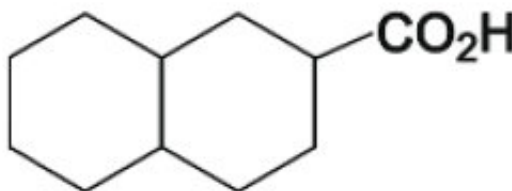


Figura 3.5: Estrutura molecular do ácido terpanóico bicíclico

Para interpretação dos dados obtidos da técnica analítica, utilizam-se diagramas DBE *versus* número de carbono para as diferentes classes heteroatômicas ($N_nO_oS_s$), que são

perfis da variação composicional destas classes. Como exemplo, tem-se o perfil da classe O_2 apresentado na Figura 3.6, que representa a variação composicional de espécies ácidas (Smith et al., 2008)[?]. A escala de cores à direita da Figura 3.6 representa a intensidade normalizada destas espécies ácidas.

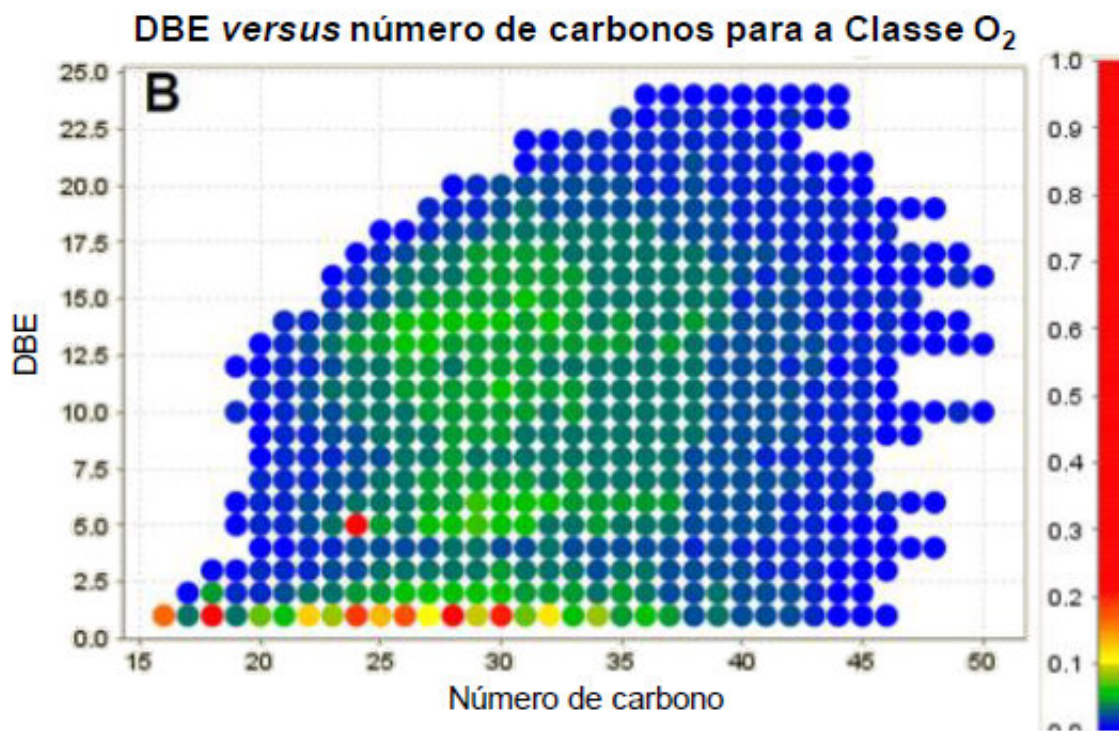


Figura 3.6: Diagrama com DBE *versus* número de carbono, mostrando a variação composicional da classe O_2 em uma amostra de petróleo (modificado de OLDENBURG *et al.*, 2011).

Existem alguns parâmetros petroleômicos retratados na literatura que são utilizados para compor o programa. Com relação à maturidade térmica, alguns trabalhos já utilizaram as análises por FT-ICR MS com êxito para diferenciar níveis de maturidade. Hughey *et al.* (2004), observou claras diferenças na distribuição das classes heteroatômicas e nos tipos de compostos dentro de cada classe para óleos de diferentes níveis de maturidade térmica da Bacia do Mississippi. Na Figura 3.7 abaixo é possível observar a influencia da maturidade na distribuição das classes de compostos dos óleos dos campos de Toxey e Turkey Creek (Hughey et al., 2004) HugheyRodgersMarshallEtAl2004.

Neste estudo, os autores mostraram que com o aumento da maturidade, a relativa quantidade de compostos sulfurados e oxigenados diminui, enquanto a aromatização dos compostos aumenta e o número de carbonos alquilados diminui. Oldenburg *et al.* (2014) também encontrou resultados similares ao analisar nove amostras de óleos produzidos no mar do Norte com diferente níveis de maturidade, onde a abundância relativa de todas as classes heteroatômicas detectadas diminuíram sistematicamente com o aumento da maturidade, e a aromaticidade dos compostos aumentou com o aumento da maturidade

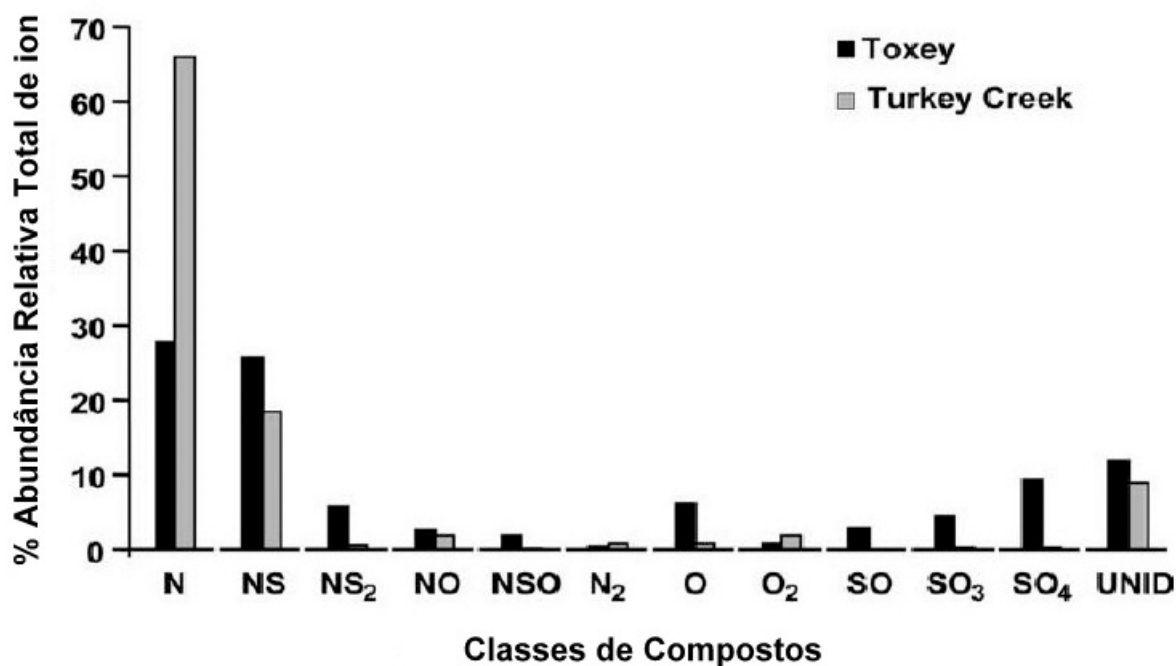


Figura 3.7: Distribuições das classes de compostos encontrados nos óleos dos campos de Toxey e Turkey Creek, normalizados para 100%. Modificado de (HUGHEY *et al.*, 2004).

(aumento do número de DBE dos compostos em geral). Tal fato pode ser observado na Figura 3.8, onde se faz uma distribuição das classes N_1 analisadas com ESI no modo negativo. É possível ter uma estimativa das variações relativas das concentrações aparente dos grupos de DBE nos óleos totais, e é notável a diminuição relativa das espécies N_1 com o aumento da maturidade.

Considerando apenas as espécies N_1 com DBE 9, que mais provavelmente estão associadas a carbazóis alquilados, sua abundância relativa pode ser claramente vista diminuindo com o aumento da maturidade do óleo. Simultaneamente, com o esgotamento relativo das concentrações do grupo DBE 9, os componentes da classe de heteroátomo N_1 com números de DBE > 12 estão aumentando, em uma base relativa, com o aumento da maturidade do óleo, especialmente para os pseudo-homólogos somados do grupo DBE 15. Os compostos com DBE 15 não são identificados, mas especula-se que sejam mais provavelmente dibenzocarbazóis alquilados. Os DBE 9, 12 e 15 são provavelmente predominantemente carbazóis [C], benzocarbazóis [BC] e dibenzocarbazóis [DBC]. Baseado nisso sugere-se a distribuição destes compostos em um diagrama ternário para avaliar a maturidade.

Ainda de acordo com Oldenburg *et al.*, a classe N_1 , analisada por ESI no modo positivo, é dominada por espécies piridínicas alquiladas com base na ocorrência comum destas em óleos brutos, em que os compostos com DBE 7, DBE 10 e DBE 12 são provavelmente quinolinas (Q), benzoquinolinas (BQ) e indenoquinolinas (QI) ou azopirenos (AP), respectivamente. E também observou que a abundância relativa de maior componente do grupo DBE aumenta com a maturação térmica, uma vez que as espécies se tornam mais

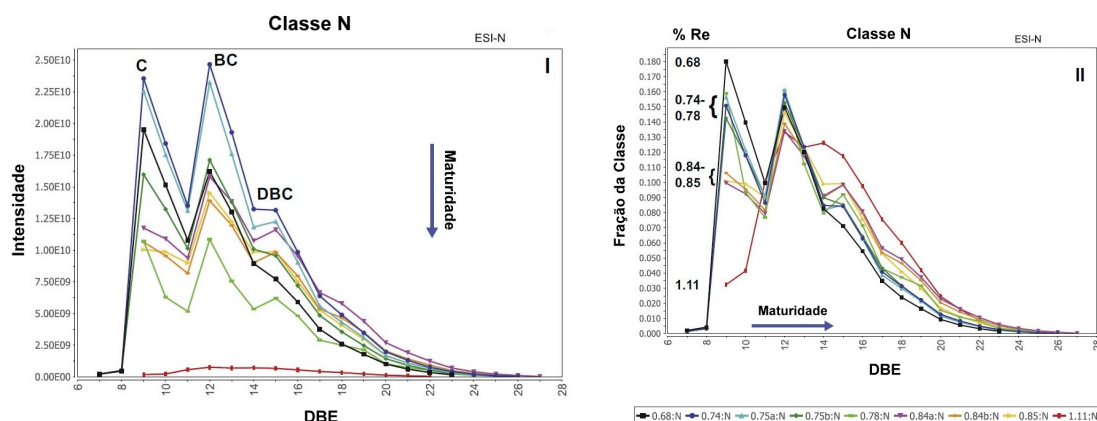


Figura 3.8: Distribuição da classe N_1 medida no modo iônico negativo ESI. Os dados são exibidos de duas maneiras: I. Como um plano de "Intensidade" de íons (de cada grupo DBE individual de Compostos, plotados versus número DBE); II. Como um gráfico "Fração de Classe" (soma das intensidades de todos os componentes dentro de um grupo DBE normalizado para a soma de todos os picos atribuídos a abundância de uma classe (heteroatômica) medida em um modo de ionização. Modificado de (OLDENBURG *et al.*, 2014).

aromáticas.

Já em 2005, Kim *et al.*[7], analisou um conjunto de seis óleos geneticamente relacionados que experimentaram vários graus de biodegradação anaeróbica subterrânea, analisados por espectrometria de massa de ressonância de íon ciclotron de ultra-alta resolução, pelo uso de ionização por eletropulverização de amostras de óleo bruto. Através de vários métodos de visualização de dados, observou mudanças nas abundâncias relativas desses compostos com o aumento da degradação.

A biodegradação altera a distribuição de hidrocarbonetos saturados e aromáticos por remoção seletiva, enquanto a distribuição de compostos polares de nitrogênio neutro e ácido é alterada por remoção seletiva, preservação e geração. Essas alterações são observadas em todos os níveis de investigação, isto é, entre classes de compostos, série Z, dentro de classes e homólogos alquilados dentro de uma série Z. As espécies O_1 , O_3 , O_4 , NO , N_2O , SO_2 , SO_3 e NS tendem a diminuir, enquanto as espécies O_2 , SO , S_2O aumentam com o aumento da biodegradação. O aumento nas espécies O_2 é mais predominante nos óleos fortemente a severamente biodegradados (amostras 4–6 Figura 3.10) e isto é atribuído à criação de ácidos naftênicos via oxidação parcial de hidrocarbonetos. Essas alterações, induzidas microbianamente, dos compostos polares parece produzir mudanças sistemáticas, sugerindo que a classe NSO selecionada ou as razões de compostos podem ser usadas como índices para avaliar a extensão da biodegradação.

Os ácidos graxos acíclicos diminuem, enquanto $Z = 10$ espécies de O_2 , que correspondem aos ácidos naftênicos de cinco anéis (hopanóico), aumentam em abundância relativa durante os estágios iniciais de biodegradação. O O_2 monocíclico ($Z = 2$) é enriquecido inicialmente e, em seguida, diminui durante os estágios avançados de biodegradação. As

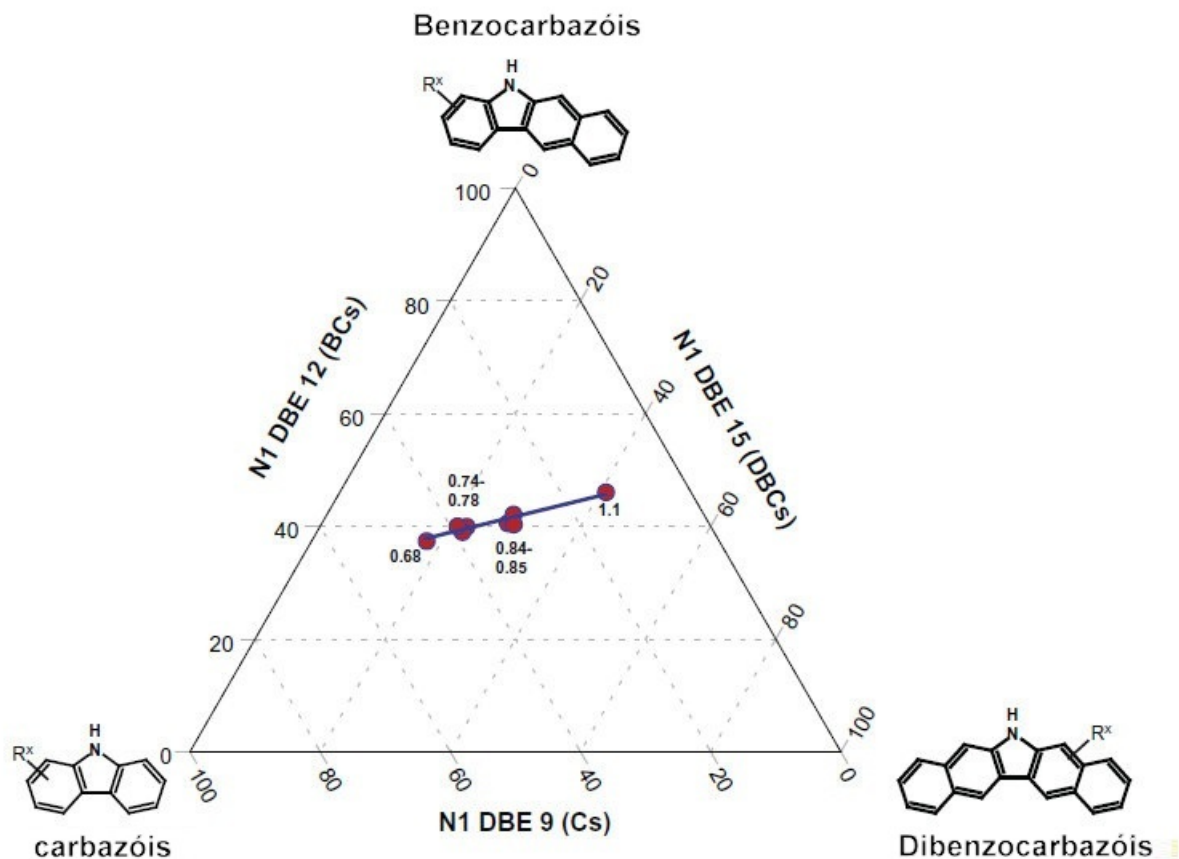


Figura 3.9: Diagrama Ternário ilustrando o efeito das mudanças de maturidade na distribuição relativa de DBE 9 (provavelmente carbazóis alquilados), DBE 12 e 15 (provavelmente benzocarbazóis e dibenzocarbazóis alquilados, respectivamente) com o índice de reflectância de vitrinita sobre a amostra. Modificado de (OLDENBURG *et al.*, 2014).

espécies de O_2 correspondentes aos ácidos naftênicos di-, tri- e tetra-cíclicos ($Z = 4, 6$ e 8) são produzidas preferencialmente durante esses estágios avançados. A proporção de espécies de O_2 acíclicas para 2–4 anéis cíclicos fornece um novo parâmetro para definir o grau de biodegradação. Esse parâmetro é baseado na consistente diminuição dos ácidos acíclicos e aumento em espécies O_2 cíclicas com o aumento da biodegradação. Este parâmetro (razão A/C) é então calculado pela soma das magnitudes do pico no espectro de massas de espécies O_2 acíclicas (DBE = 1) dividida pela soma das magnitudes dos ácidos mono-, bi- e tricíclicos (DBE = 2, 3 e 4, respectivamente) e diminui com aumento da biodegradação.

$$A/C = \frac{O_2 DBE 1}{O_2 \sum (DBE 2 a 4)} \quad (3.2)$$

Em 2013, Vaz *et al.* [10] publicou um estudo focando na classe O_2 , analisando um conjunto de óleos brutos da Bacia de Llanos Orientales (Colômbia), que foi classificado em termos de níveis de biodegradação usando espectrometria de massa de ressonância ciclo-

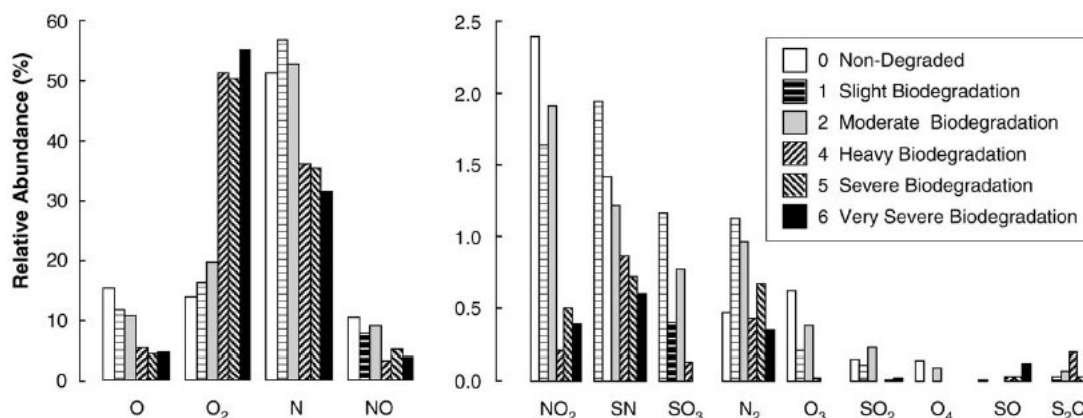


Figura 3.10: Abundâncias relativas de classes de compostos identificados em um conjunto de óleos geneticamente relacionados degradados microbianamente em diferentes graus. O número da amostra corresponde ao Índice de Biodegradação (Peters *et al.*, 2004). Modificado de Kim *et al.* (2005).

tron de íon de transformada de Fourier (FTICR MS) e análise quimiométrica. A classe O_2 , que é composta principalmente de ácidos carboxílicos naftênicos, foi monitorada porque esses constituintes polares do petróleo bruto são conhecidos por serem substancialmente afetados pela atividade microbiana como mostrou Kim *et al.* (2005). As diferentes análises aplicadas ao perfil de O_2 foram capazes de classificar os óleos brutos em três grupos: biodegradado, em mistura e não biodegradado. A partir das abundâncias relativas da classe de O_2 , uma tendência clara na distribuição de ácido poderia ser diretamente correlacionada com a biodegradação: um aumento na abundância de ácidos saturados com baixos valores de equivalente de ligação dupla (DBE) (apesar da redução observada para ácidos graxos com DBE 1 e DBE 2,3 e 4 tendem ter uma abundância relativa maior por conta da biorresistência), expresso pelo índice A/C.

Porém, o índice A/C não forneceu a ordem adequada dos níveis de biodegradação, no entanto, um bom resultado foi alcançado quando o índice A/C foi ligeiramente modificado. Essa modificação foi feita para levar em consideração os ácidos naftênicos de 4 e 5 anéis, calculando a razão entre DBE 1 e DBE 2-6.

A partir dos efeitos da atividade microbiana observados, que geram espécies da classe O_2 de baixo DBE, e logo deslocando as intensidades em direção esses valores, sugeriu-se um novo parâmetro o índice S/A. Este novo parâmetro é dado pela soma das abundâncias relativas de DBE 1-6 para a classe O_2 (índice S/A - índice de ácido saturado). Nesse sentido, o índice S/A analisa o esquema de biodegradação a partir dos compostos produzidos e não dos consumidos, conforme estabelecido na classificação de biodegradação típica.

Esta abordagem mostrou-se particularmente útil para preencher espaços em branco na classificação de biodegradação discreta e quando as amostras são realmente compostas de uma mistura de óleos com níveis de biodegradação contrastantes. Os resultados estão de acordo com as previsões baseadas na análise clássica de biomarcadores de hidrocarbonetos.

$$S/A = O_2 \sum (DBE\ 1\ a\ 6) \quad (3.3)$$

$$A/C_{modificado} = \frac{O_2 DBE\ 1}{O_2 \sum (DBE\ 2\ a\ 6)} \quad (3.4)$$

Martins *et al.* (2017) estudou um conjunto de 30 amostras de óleos brutos de bacias brasileiras, não relacionados geneticamente e com níveis distintos de biodegradação medidos por parâmetros tradicionais. também utilizou o índice S/A, porém não mostrou-se confiável para avaliar a biodegradação das amostras de óleo. Foi indicado que esta falha para o índice S/A provavelmente está associada ao DBE de 1 (ácido acíclico) componente, cujo parente abundância na verdade diminui com a biodegradação como resultado de sua alta suscetibilidade à degradação microbiana. Foi testado um índice S/A modificado, usando apenas a soma de abundância relativa de DBE de 2–6 para a classe O2. Quando DBE de 1 foi eliminado, o índice S/A modificado dá uma previsão muito melhor dos níveis de biodegradação para as amostras analisadas [30]. Além disso apresentou dois novos parâmetros utilizando a classe do heteroátomo O1 para avaliar a biodegradação, ou seja, dois índices monoaromáticos (MA) 1 e 2, calculados pela relação entre DBE de 4 sobre DBE de 5 (MA1) ou DBE de 7 (MA2) para a classe O1.

$$S/A_{modificado} = O_2 \sum (DBE\ 2\ a\ 6) \quad (3.5)$$

$$MA_1 = \frac{O_1 DBE\ 4}{O_1 DBE\ 5} \quad (3.6)$$

$$MA_2 = \frac{O_1 DBE\ 4}{O_1 DBE\ 7} \quad (3.7)$$

De fato, tanto MA1 quanto MA2 *versus* A/C diminuíram com o aumento da biodegradação, porque os compostos fenólicos e/ou benzílicos com DBE de 4 são mais facilmente degradados por microrganismos, logo estão em maior abundância em óleos não degradados. De acordo com Kim *et al.* (2005), os componentes de DBE 4 estão quase ausentes em óleos severamente degradados. No entanto, espécies O_1 com maiores valores de DBE tendem a persistir em óleos mais degradados, nos quais DBE 5 e 7 são, em geral, mais abundantes em amostras com níveis mais elevados de biodegradação. De acordo como os autores, os parâmetros MA1 e MA2 só podem ser usados para avaliar a biodegradação até níveis moderados.

Rocha *et al.* (2018) [31], analisou óleos brutos lacustres e marinhos de diferentes bacias offshore brasileiras usando FTICR-MS por ionização por eletrospray no modo íon negativo com foco nos compostos polares. Os resultados indicam que os óleos lacustres tendem a ser enriquecidos em compostos N_x , enquanto os óleos marinhos mostram preferência por compostos O_x , o que estudos anteriores já haviam relatado. As classes heteroatômicas dominantes em óleos crus são N_1 , seguido por O_1 , O_2 e N_1O_1 com diferenças notáveis em suas distribuições entre marinho e lacustre, sugerindo fortemente o controle pelo tipo de querogênio dos compostos heteroatômicos encontrados nesses óleos crus. A matéria orgânica do querogênio Tipo I tem alta razão atômica H/C e baixo conteúdo de oxigênio, enquanto a matéria orgânica do querogênio Tipo II contém maior razão O/C atômica e alta abundância de grupos de ácido carboxílico e grupos éster. Essas diferenças resultam em uma separação clara com base nas espécies polares encontradas em óleos marinhos e lacustres gerados a partir de querógenos Tipo I e Tipo II. Diferenças consideráveis na distribuição DBE das principais classes analisadas entre os óleos crus, permitiu uma eficiente caracterização geoquímica quanto à sua origem. O estudo sugeriu um série de razões para uma análise rápida cruzando os parâmetros em gráficos cartesianos Figura 3.11.

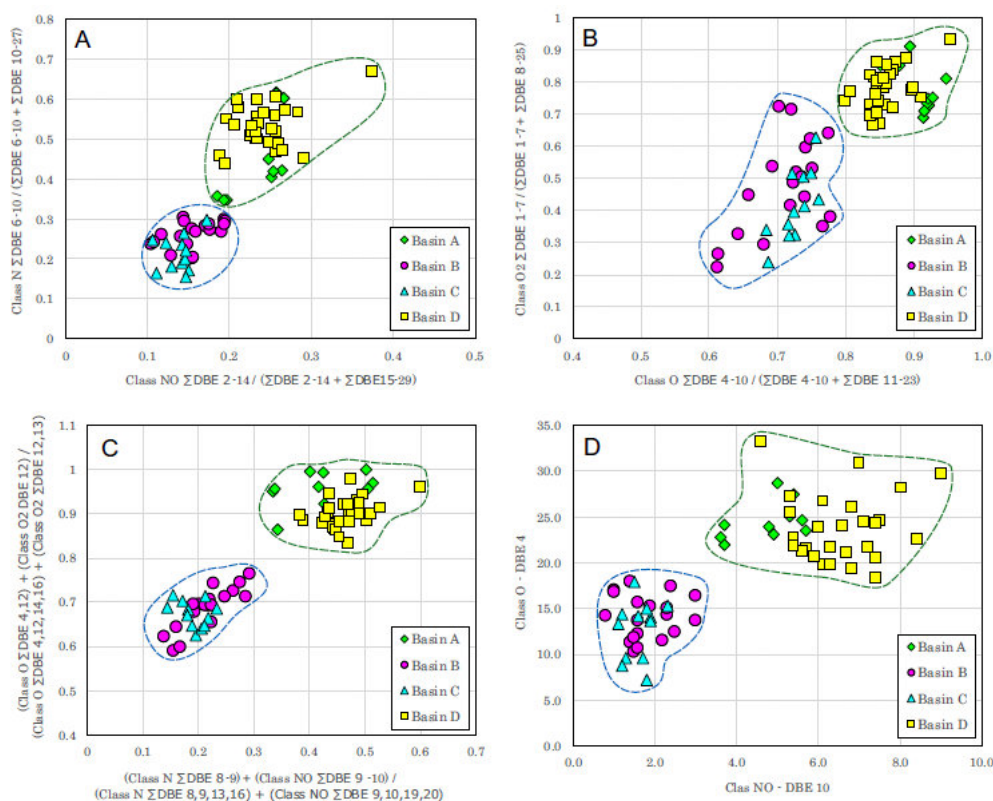


Figura 3.11: Correlações óleo-óleo e avaliação geoquímica por gráficos cruzados de parâmetros exclusivos de resultados ESI FTICR-MS negativos (Rocha *et al.*, 2018).

Essas relações foram sugeridas para criar uma rápida avaliação quanto ao ambiente deposicional, considerando os histogramas de distribuição de cada classe. Além disso,

os valores de DBE selecionados de N_1 , N_1O_1 , O_1 e O_2 foram escolhidos para refinar a caracterização dos óleos lacustres e marinhos. Para uma rápida correlação óleo-óleo, o gráfico Classe NO DBE 10 e Classe O_1 DBE 4 é recomendado para petróleo bruto offshore brasileiro .

$$Indice Phenol = \frac{O_1 DBE 4}{O_1 Total} \quad (3.8)$$

$$R_1 = \frac{O_2 \sum(DBE 1 a 7)}{O_2 \sum(DBE 1 a 7) + O_2 \sum(DBE 8 a 25)} \quad (3.9)$$

$$R_2 = \frac{O_1 \sum(DBE 4 a 10)}{O_1 \sum(DBE 4 a 10) + O_2 \sum(DBE 11 a 23)} \quad (3.10)$$

$$R_3 = NO DBE 10 \quad (3.11)$$

$$R_4 = O_1 DBE 4 \quad (3.12)$$

$$R_5 = \frac{N \sum(DBE 6 a 10)}{N \sum(DBE 6 a 10) + N \sum(DBE 10 a 27)} \quad (3.13)$$

$$R_6 = \frac{NO \sum(DBE 2 a 14)}{NO \sum(DBE 6 a 10) + NO \sum(DBE 15 a 29)} \quad (3.14)$$

$$R_7 = \frac{O_1 \sum(DBE 4 a 12) + O_2 DBE 12}{O_1 \sum(DBE 4, 12, 14, 16) + O_2 \sum(DBE 12, 13)} \quad (3.15)$$

$$R_8 = \frac{N \sum(DBE 8, 9) + NO \sum(DBE 9, 10)}{N \sum(DBE 8, 9, 13, 16) + NO \sum(DBE 9, 10 19, 2)} \quad (3.16)$$

Com base na distribuição e variações dos compostos NSO ácidos nos folhelhos negros Irati e folhelhos Serra Alta, Laercio *et al.* (2021), sugeriu também oito novos parâmetros baseados em dados ESI (-) FT-ICR-MS para avaliar as mudanças das condições paleoambientais. Em geral, todos os parâmetros refletem as mudanças do paleoambiente durante a deposição dos folhelhos negros Irati. Todos os valores dos parâmetros se correlacionam

bem com as variações dos parâmetros do biomarcador de hidrocarbonetos e seu significado segundo o autor .

$$C_{27}/C_{28} = O_1 DBE 4 \left(\frac{C_{27}}{C_{28}} \right) \quad (3.17)$$

$$C_{27}/C_{28} = O_1 DBE 5 \left(\frac{C_{27}}{C_{28}} \right) \quad (3.18)$$

O $Par/Ímpar_{FA}$ e $OEP_{(FA)}$ são geralmente mais elevados nos folhelhos pretos Irati no perfil de Amaral Machado, como um reflexo do maior conteúdo de matéria orgânica terrígena neste local, que era um ambiente deposicional raso e mais proximal (Martins *et al.*, 2021). Além disso, também os folhelhos da Serra Alta apresentam valores elevados dos parâmetros Even / OddFA e OEPFA, de acordo com uma grande entrada de plantas terrestres (Martins *et al.*, 2021).

$$Par/Ímpar_{FA} = \frac{O_2 DBE 1 \sum (C_{20} a C_{36})}{O_2 DBE 1 \sum (C_{19} a C_{35})} \quad (3.19)$$

$$OEP_{(FA)} = \frac{O_2 DBE 1 (C_{22} + 6(C_{28}) + C_{26})}{O_2 DBE 1 (4(C_{23}) + 4(C_{25}) + C_{26})} \quad (3.20)$$

Para quantificar as diferentes porções das misturas de matéria orgânica por meio de ácidos graxos, o parâmetro $TAR_{(FA)}$ foi calculado de acordo com Bourbonniere e Meyers (1996). Este parâmetro inclui as quantidades dos ácidos graxos C_{24} , C_{26} e C_{28} de cadeia longa e linear com alto peso molecular, que são componentes dominantes dos revestimentos cerosos das folhas superiores das plantas e pólen (Rieley *et al.*, 1991; Duan *et al.*, 1997), enquanto os ácidos graxos de cadeia curta C_{12} , C_{14} e C_{16} ocorrem em todas as plantas e também são componentes lipídicos dominantes de algas (Cranwell, 1973).

$$TAR_{(FA)Par} = \frac{O_2 DBE 1 (C_{24} + C_{26} + C_{28})}{O_2 DBE 1 (C_{12}) + C_{14} + C_{16}} \quad (3.21)$$

$$TAR_{(FA)Ímpar} = \frac{O_2 DBE 1 (C_{27} + C_{29} + C_{31})}{O_2 DBE 1 (C_{15} + C_{17} + C_{19})} \quad (3.22)$$

Com base na distribuição de CN do presumível esteroide (DBE 5, classe O₂) e ácidos hopanóicos (DBE 6, classe O₂), e sua conhecida descarboxilação para gerar esteranos e hopanos (Farrimond *et al.*, 2002), o índice de ácido hopanóico C_{36} e a relação ácido hopanóico / esteroide proposta neste trabalho melhoram a avaliação das mudanças no

paleoambiente deposicional dos folhelhos negros Irati por compostos polares. Ambos os índices são mais elevados para a hipersalina marinha.

$$\text{Índice Ácido Hopanóico} = \frac{O_2 DBE 6 (C_{36})}{O_2 DBE 6 (C_{31})} \quad (3.23)$$

$$\text{Hopano/Ácido Esteranóico} = \frac{O_2 DBE 6 (C_{31})}{O_2 DBE 5 (C_{28})} \quad (3.24)$$

O uso de ESI FTICR-MS no modo negativo como ferramenta geoquímica pode fornecer informações adicionais, além daquelas obtidas com métodos geoquímicos empregados atualmente, resultando na compreensão total da composição do petróleo bruto.

3.3 Identificação de pacotes – assuntos

- Geoquímica: utilizada para fornecer e interpretar os dados.
- Petrolôgica: utilizada para fornecer os dados experimentais.

3.3.1 Diagrama de pacotes – assuntos

A Figura 3.12 representa um diagrama de pacotes simplificado, para o programa desenvolvido. Nele estão contidos os pacotes (assuntos) descritos anteriormente.

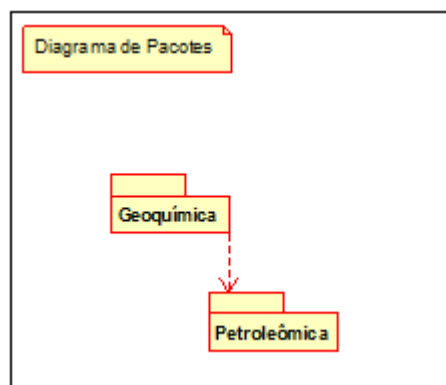


Figura 3.12: Diagrama de Pacotes

Capítulo 4

AOO – Análise Orientada a Objeto

A terceira etapa do desenvolvimento de um projeto de engenharia, no nosso caso um software aplicado a engenharia de petróleo, é a AOO – Análise Orientada a Objeto. A AOO utiliza algumas regras para identificar os objetos de interesse, as relações entre os pacotes, as classes, os atributos, os métodos, as heranças, as associações, as agregações, as composições e as dependências.

O modelo de análise deve ser conciso, simplificado e deve mostrar o que deve ser feito, não se preocupando como isso será realizado.

O resultado da análise é um conjunto de diagramas que identificam os objetos e seus relacionamentos.

4.1 Diagramas de classes

O diagrama de classes é apresentado na Figura 4.1.

4.1.1 Dicionário de classes

- Classe C_EntradaDeDados
- Classe C_ComponenteQuimico
 - É a classe fundamental, mais baixa, ela vai ser obtida através da leitura de cada linha do arquivo de entrada. Na classe temos as informações de cada linha, temos o nome da classe, fórmula molecular, intensidade, número de carbono, hidrogênio, nitrogênio e a partir desses valores calculamos o DBE. Além disso tem um método construtor e um “to_line” que retorna uma linha do arquivo de entrada já tratados.
 - A partir da classe “C_ComponenteQuimico” foi feito um “type def” que é um vetor do C++ de componentes químicos. Foi criado para otimizar o software, tirando a necessidade de se escrever todas as vezes todo o vetor componente. Ele será equivalente a um vetor de componentes químicos.

- A classe “C_ComponenteQuimico” foi criada dentro de um “namespace data” dessa forma conseguimos separar as funções da nossa biblioteca das funções das bibliotecas padrão do C++.
- Classe C_Amostra:
- Classe C_Heteroatomica:
- Classe C_DBE:
- Classe C_DistC:
- Classe C_SaidaDeDados:
 - Armazena o nome do estudo, o caminho da pasta de saída que é o output. E quando a inicializamos, que é chamar seu construtor, passamos o nome do estudo e o caminho.
 - Quando formos pegar uma saída nova, vamos chamar a função “new_output”, essa função já vai criar um arquivo no caminho certo com o nome certo.
- Classe C_Grafico:

4.2 Diagrama de sequência – eventos e mensagens

O diagrama de sequência enfatiza a troca de eventos e mensagens e sua ordem temporal. Contém informações sobre o fluxo de controle do software. Costuma ser montado a partir de um diagrama de caso de uso e estabelece o relacionamento dos atores (usuários e sistemas externos) com alguns objetos do sistema.

4.2.1 Diagrama de sequência geral

Veja o diagrama de sequência na Figura ??.

- Aqui a ênfase é o entendimento da sequência com que as mensagens são trocadas, a ordem temporal.

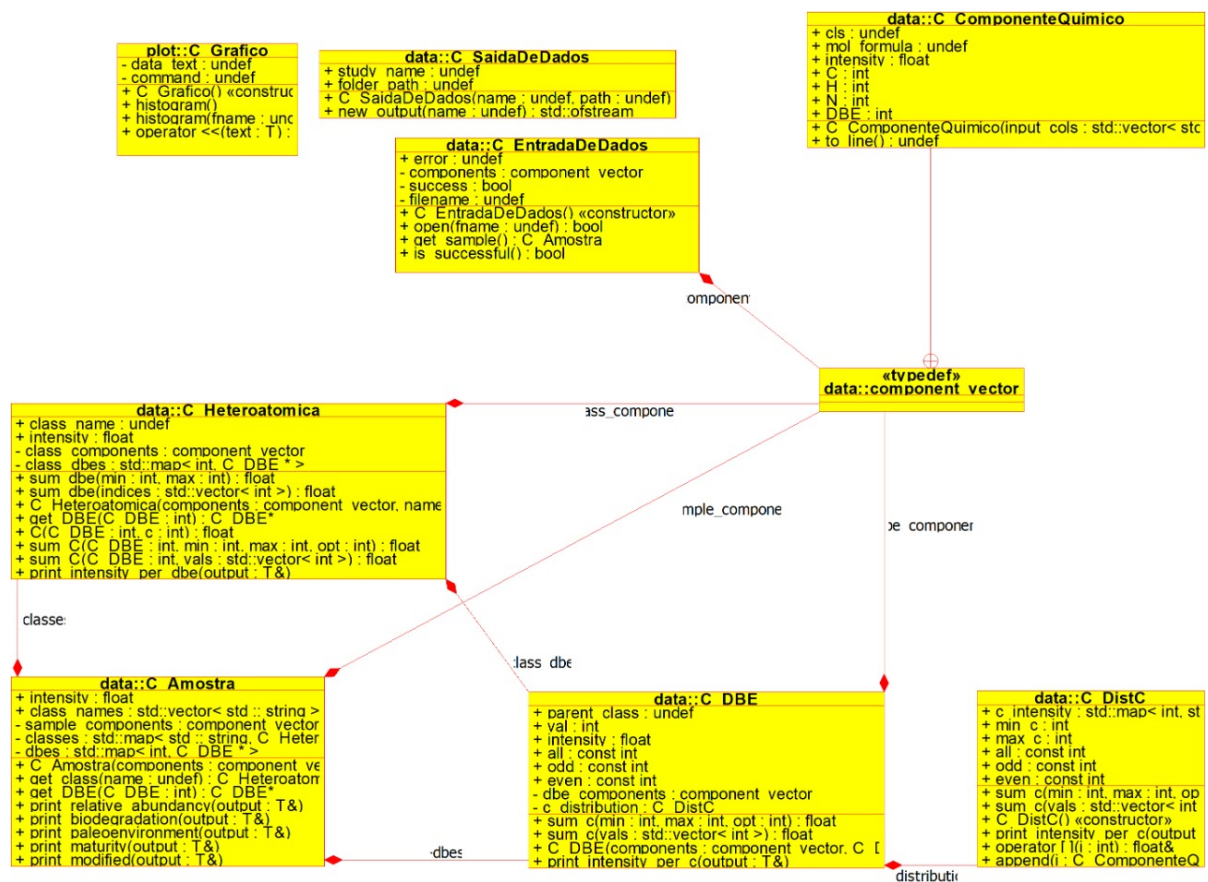


Figura 4.1: Diagrama de classes

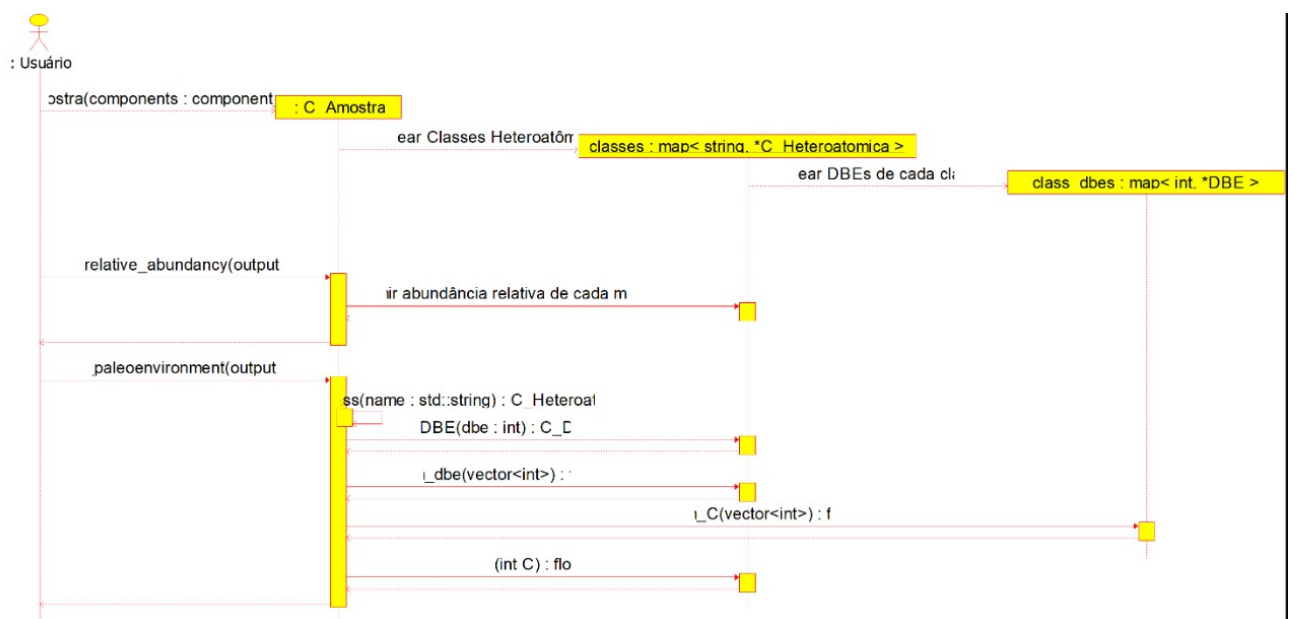


Figura 4.2: Diagrama de sequência geral.

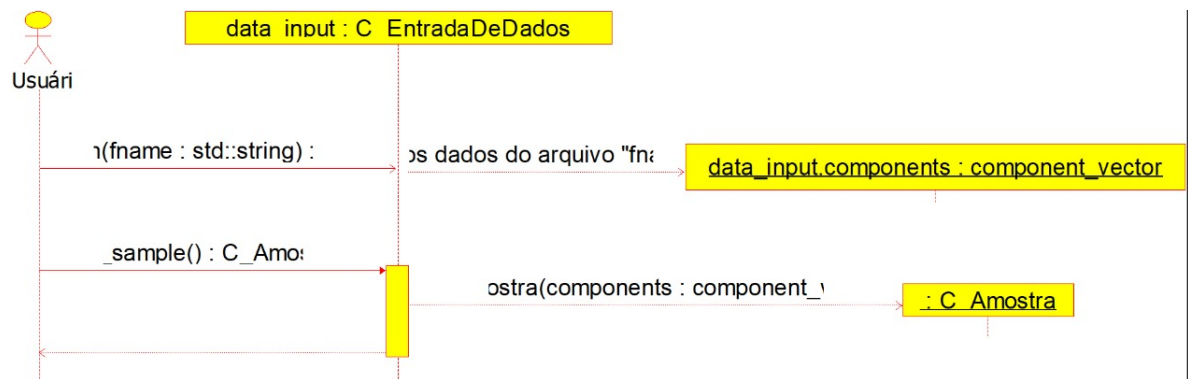


Figura 4.3: Diagrama de sequência específico para C_EntradaDeDados

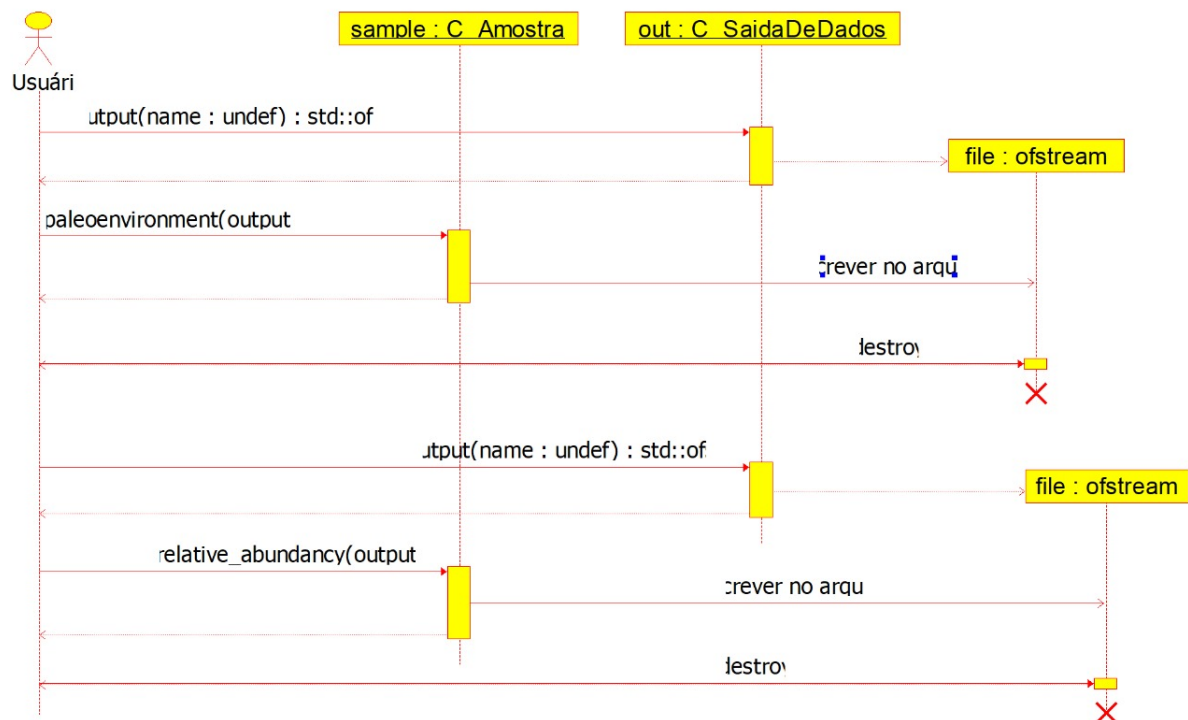


Figura 4.4: Diagrama de sequência específico para C_Amostra.

4.3 Diagrama de sequência específico

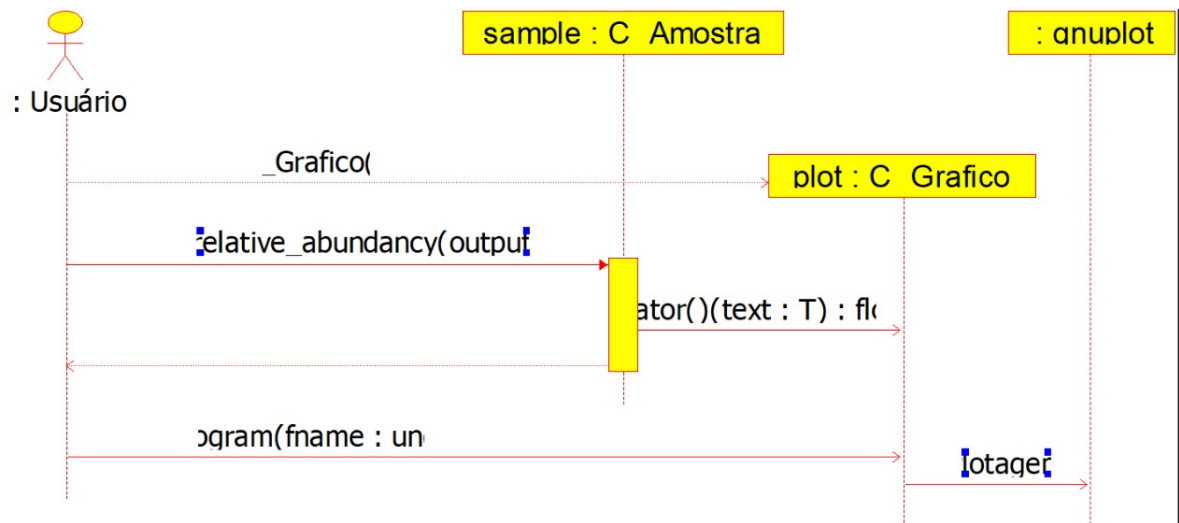


Figura 4.5: Diagrama de sequência específico para C_Grafico.

4.4 Diagrama de atividades

Veja na Figura 4.6 o diagrama de atividades correspondente a uma atividade específica do diagrama de máquina de estado.

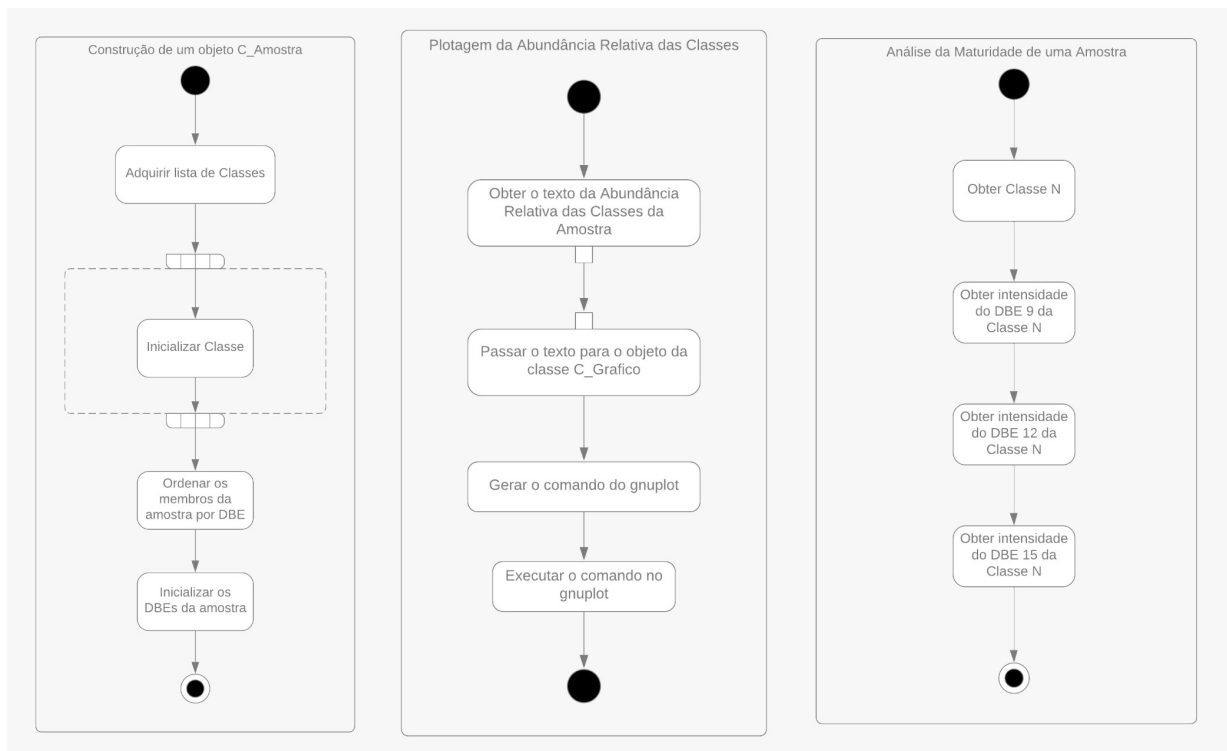


Figura 4.6: Diagrama de atividades

Capítulo 5

Projeto

Neste capítulo do projeto de engenharia veremos questões associadas ao projeto do sistema, incluindo protocolos, recursos, plataformas suportadas, implicações nos diagramas feitos anteriormente, diagramas de componentes e implantação. Na segunda parte revisamos os diagramas levando em conta as decisões do projeto do sistema.

5.1 Projeto do sistema

Depois da análise orientada a objeto desenvolve-se o projeto do sistema, qual envolve etapas como a definição dos protocolos, da interface API, o uso de recursos, a subdivisão do sistema em subsistemas, a alocação dos subsistemas ao hardware e a seleção das estruturas de controle, a seleção das plataformas do sistema, das bibliotecas externas, dos padrões de projeto, além da tomada de decisões conceituais e políticas que formam a infraestrutura do projeto.

Deve-se definir padrões de documentação, padrões para o nome das classes, padrões de retorno e de parâmetros em métodos, características da interface do usuário e características de desempenho.

5.2 Projeto orientado a objeto – POO

O projeto orientado a objeto é a etapa posterior ao projeto do sistema. Baseia-se na análise, mas considera as decisões do projeto do sistema. Acrescenta a análise envolvida e as características da plataforma escolhida. Passa pelo maior detalhamento do funcionamento do programa, acrescentando atributos e métodos que envolvem a solução de problemas específicos não identificados durante a análise. Envolve a otimização da estrutura de dados e dos algoritmos, a minimização do tempo de execução, de memória e de custos.

- Protocolos

- O software terá entrada de dados importando arquivos no formato ASCII com extensão .txt e receberá dados via teclado.
 - A interface utilizada será em modo texto.
 - O software irá gerar saída de arquivos no formato ASCII com extensão .txt.
- Recursos: O programa utiliza o HD, o processador e o teclado do computador e o software livre Gnuplot para gerar gráficos.
 - Identificação e alocação dos recursos globais, como os recursos do sistema serão alocados, utilizados, compartilhados e liberados. Implicam modificações no diagrama de componentes.
 - Neste projeto o programa irá necessitar de utilizar os componentes internos do computador, como por exemplo HD, processador, mouse, teclado.
 - Os gráficos serão gerados utilizando a biblioteca matplotlib.
- Plataformas: O programa é multiplataforma, funcionando tanto no Windows quanto no GNU/ Linux. Foram utilizadas bibliotecas padrão como iostream, cmath, vector, string, entre outras.
- Controle: Caso o usuário entre com algum dado errado será enviada uma mensagem de erro.
- Ambiente de desenvolvimento integrado: O programa foi compilado no GNU/Linux, utilizando o compilador g++, software livre de simples utilização.

5.3 Diagrama de componentes

O diagrama de componentes mostra a forma como os componentes do software se relacionam, suas dependências. Inclui itens como: componentes, subsistemas, executáveis, nós, associações, dependências, generalizações, restrições e notas. Exemplos de componentes são bibliotecas estáticas, bibliotecas dinâmicas, dlls, componentes Java, executáveis, arquivos de disco, código-fonte.

Algumas observações úteis para o diagrama de componentes:

- De posse do diagrama de componentes, temos a lista de todos os arquivos necessários para compilar e rodar o software.
- Observe que um assunto/pacote pode se transformar em uma biblioteca e será incluído no diagrama de componentes.
- A ligação entre componentes pode incluir um estereótipo indicando o tipo de relacionamento ou algum protocolo utilizado.



Figura 5.1: Diagrama de componentes

Capítulo 6

Teste

Todo projeto de engenharia passa por uma etapa de testes. Neste capítulo apresentamos alguns testes do software desenvolvido. Estes testes devem dar resposta aos diagramas de caso de uso inicialmente apresentados (diagramas de caso de uso geral e específicos).

6.1 Teste 1: Testar a entrada de dados e cr

Neste teste são testados a entrada de dados iniciais do usuário, e a geração dos parâmetros “C”, “H”, “N” e “DBE” que são respectivamente o número de carbono, hidrogênio, nitrogênio e DBE, os mesmo são extraídos das fórmulas química no arquivo de entrada.

- Rodar o programa.
- Entrar com o nome do arquivo da amostra a ser analisada.
- Entrar com o nome para o arquivo de saída.
- Escolher entre as opções qual análise será realizada.
 - 1- Calcular abundância relativa das classes heteroatômicas
 - 2- Estudo Petrológico
 - 3- Estudo Geoquímico
 - 4- Sair
- Verificar se os arquivos foram criados.

Vejamos as capturas de telas que comprovam os testes, neste primeiro teste vamos testar a primeira opção do programa “Calcular abundância relativa das classes heteroatômica” além de verificar se o programa está calculando os parâmetros corretamente vamos ver se esta gerando os arquivos de saída.

```

Analise Geoquímica - Outubro 2021
Digite o nome do arquivo: Am03.txt
Leitura finalizada!
Digite o nome do estudo a ser realizado: test01
1. Calcular a abundância relativa das Classes Heteroatômicas
2. Estudo Petroleoquímico
3. Estudo Geoquímico
4. Sair
Escolha a atividade a ser realizada: 1

#Abundância das classes heteroatômicas
#Intensidade total: 8035563.000000
#Classe Int. Relativa (%)
N      1.638085
NO     5.136448
NO2    11.799784
NO3    7.949867
O      4.217841
O2     35.946114
O3     19.050980
O4     8.374801
O4S    5.886099

1. Calcular a abundância relativa das Classes Heteroatômicas
2. Estudo Petroleoquímico
3. Estudo Geoquímico
4. Sair
Escolha a atividade a ser realizada:

```

Figura 6.1: Captura de tela confirmando que o programa leu o arquivo de entrada na pasta “input” e o processa de acordo com a opção 1 mostrando o resultado na tela.

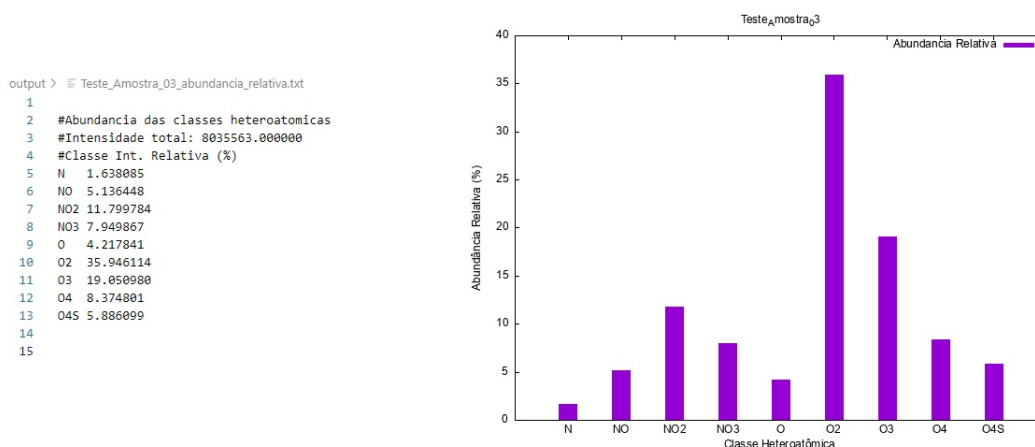


Figura 6.2: Teste 01 calculado pelo software SLAP-MS, na imagem são exibidos capturas de tela dos arquivos de saída gerados.

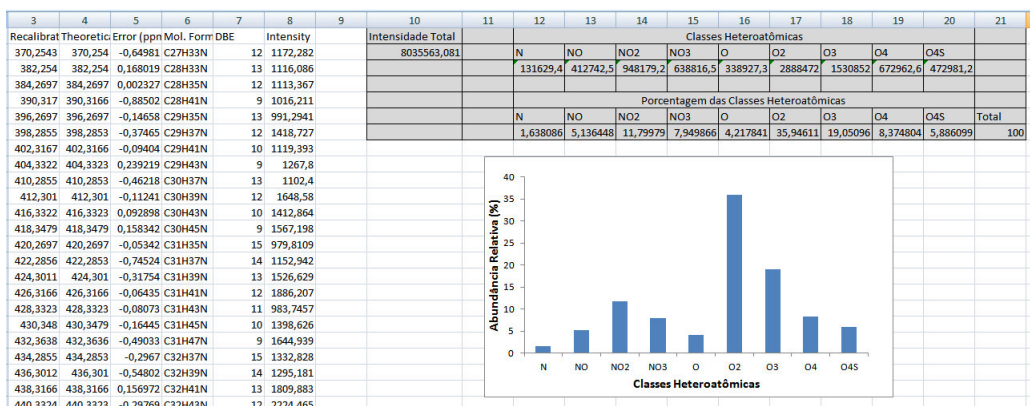


Figura 6.3: Teste 01 calculado pelo Excel (Microsoft) a fim de confirmar os dados de saída gerados pelo SLAP-MS.

No teste acima executamos o programa, o software pediu que entrássemos com o nome do arquivo de entrada, e em seguida confirmou que o arquivo foi lido como mostra na tela “Leitura finalizada!”. Em seguida solicitou ao usuário para dar um nome ao arquivo de saída, e seguiu mostrando as opções disponíveis (Figura X). Foi escolhido a opção 1 “Calcular abundância relativa das classes heteroatômicas”. O resultado foi mostrado na tela e os arquivos de saída foram salvos na pasta “output”. Por fim os mesmos cálculos foram realizados no programa excel a fim de confirmarmos cálculos.

6.2 Teste 2

Nesse teste a intenção foi testar os cálculos do programa para a opção 2 “Estudo Petroquímico”, além de confirmar se os arquivos de saída estavam sendo gerados corretamente.

6.3 Teste3

Nesse teste a intenção foi testar os cálculos do programa para a opção 2 “Estudo Geoquímico”, nesse estudo geramos vários parâmetros de biodegradação, paleoambiente deposicional e maturidade térmica. Também confirma-se os arquivos de saída estavam sendo gerados corretamente.

O programa rodou com sucesso!

```

Digite o nome do arquivo: Teste_Amostra_03
2. Estudo Petroquímico
3. Estudo Geoquímico
4. Sair
Escolha a atividade a ser realizada: 2
1. Calcular abundancia relativa do DBE por classe
2. Calcular distribuicao de numeros carbono por DBE
3. Voltar
Escolha: 1

0. N
1. NO
2. NO2
3. NO3
4. O
5. O2
6. O3
7. O4
8. O4S
Selecione a classe heteroatomica: 1

#Abundancia relativa do DBE na Classe Heteroatomica NO
#Intensidade total da classe: 412742.562500
DBE    Int. Relativa (%)
7      2.968587
8      5.552509
9      7.068508
10     10.136285
11     11.273440
12     10.301211
13     12.532845
14     11.026324
15     10.192618
16     8.154420
17     5.964437
18     4.082224
19     0.762662

```

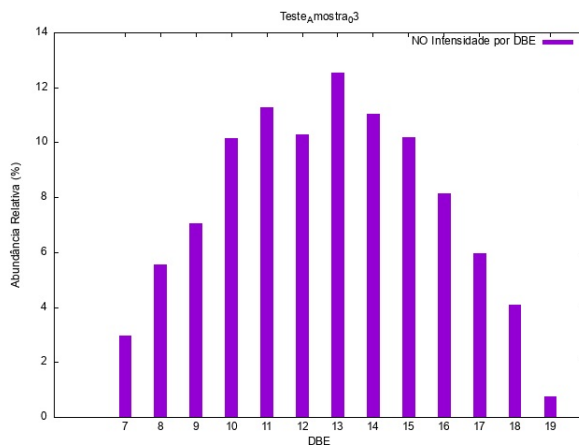


Figura 6.4: Teste 2: mostrando a distribuição do DBE para a classe NO. Ao lado esquerdo mostra-se a captura de tela com a impressão do resultado na tela, e ao lado direito o gráfico (arquivo de saída).

```

1. Calcular abundancia relativa do DBE por classe
2. Calcular distribuicao de numeros carbono por DBE
3. Voltar
Escolha: 2

0. N
1. NO
2. NO2
3. NO3
4. O
5. O2
6. O3
7. O4
8. O4S
Selecione a classe heteroatomica: 1

Selecione o DBE para analisar a distribuicao por numero de carbono: 12

Selecione o DBE para analisar a distribuicao por numero de carbono: 12
Distribuicao da quantidade de carbonos no DBE12 da classe NO
Num. C    Intensidade
27      1446.483032
28      1445.990356
29      1674.383301
30      1974.439087
31      2228.902588
32      2310.627930
33      2495.086426
34      2649.074463
35      2581.687988
36      2434.757324
37      2561.190430
38      2266.232422
39      2398.876221
40      2223.244873
41      2201.731201
42      2152.030762
43      2274.917969
44      1509.760986
45      1143.606812
46      1457.735352
47      1086.727783

```

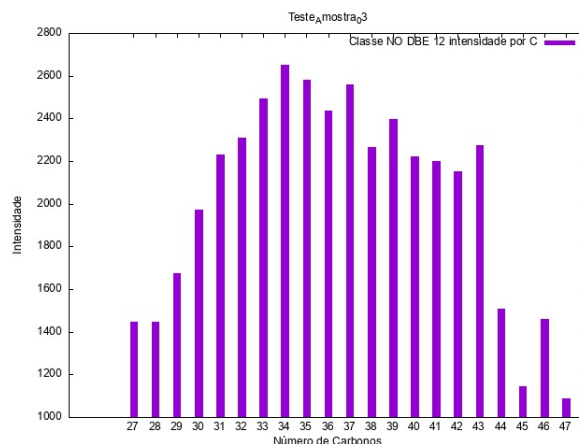


Figura 6.5: Teste 2: mostrando a distribuição do número de carbono para o DBE 12 da classe NO. Ao lado esquerdo mostra-se a captura de tela com a impressão do resultado na tela, e ao lado direito o gráfico (arquivo de saída).

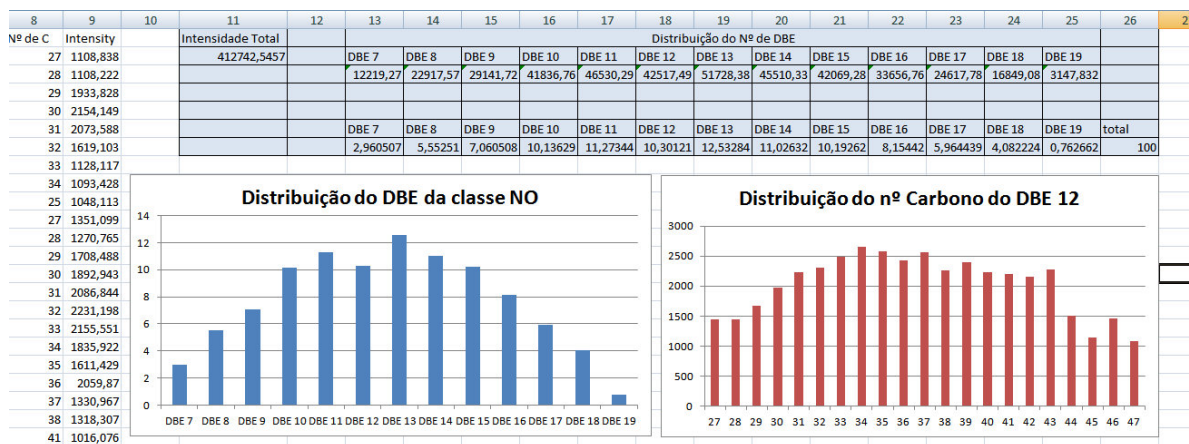


Figura 6.6: Teste 2: Confirmação dos resultados calculados através do Excel (Microsoft).

```

1. Calcular a abundancia relativa das Classes Heteroatomicas
2. Estudo Petroleoquimico
3. Estudo Geoquimico
4. Sair
Escolha a atividade a ser realizada: 3
1. Calcular a Biodegradacao
2. Calcular a Paleoambiente
3. Calcular a Maturidade
4. Voltar
Digite a escolha: 1
Indices de biodegradacao:
A/C: 0.521219
A/C mod.: 0.236577
Indice S/A: 1363397.500000
S/A mod.: 1102557.750000
Indice MA1: 0.782589
Indice MA2: 1.000389

```

Figura 6.7: Teste 03: captura de tela mostrando os dados impresso na tela para o parâmetro de Biodegradação.

Biodegradação				
Razão-Parâmetro	Entrada de parâmetros		Referências	Resultado
A/C	(DBE 1)/((ΣDBE 2 a 4) da class O2		Kim et al. (2005)	0,521218928
A/C Modificado	(DBE 1)/((ΣDBE 2 a 6) da class O2		Vaz et al. (2013)	0,236576976
Índice S/A	Σ(DBE 1 a 6) da class O2		Vaz et al. (2013)	1363397,604
S/A Modificado	Σ (DBE 2 a 6) da class O2		Martins et al. (2017)	1102557,812
Índice MA1	(DBE 4 /DBE 5) da class O1		Martins et al. (2017)	0,782588554
Índice MA2	(DBE 4 /DBE 7) da class O1		Martins et al. (2017)	1,000389288

Figura 6.8: Teste 03: captura de tela do programa Excel (Microsoft) para confrontar o resultado do programa para o parâmetro de Biodegradação.

```

1. Calcular a abundancia relativa das Classes Heteroatomicas
2. Estudo Petroleoquimico
2. Calcular a Paleoambiente
3. Calcular a Maturidade
4. Voltar
Digite a escolha: 2
Indices de paleoambiente:
Indice Phenol: 0.111792
C27/C28 (DBE4): 0.629512
C27/C28 (DBE5): 0.893927
Par/Impar (FA): 1.501070
OEP (FA): 2.395857
TAR (FA) Par: 8.881692
TAR (FA) Impar: 3.488668
C36 Indice de Acido Hepanoico: 0.252728
Hopano / Acido Estanoico: 2.978350
Razao Rocha 1: 0.562420
Razao Rocha 2: 0.786534
Razao Rocha 3: 41836.761719
Razao Rocha 4: 37889.402344
Razao Rocha 5: 0.233712
Razao Rocha 6: 0.708436
Razao Rocha 7: 1.464994
Razao Rocha 8: 0.736830

```

Figura 6.9: Teste 03: captura de tela mostrando os dados impresso na tela para o parâmetro de Paleoambiente.

9	Paleoambiente			
10	Razão-Parâmetro	Entrada de parâmetros	Referências	Resultado
11	Índice Phenol	(BDE 4 da class O1)/(Total class O1)	Rocha et al. (2019)	0,111792144
12	C27/C28 (DBE 4)	(C27) / (C28) do DBE 4 da class O1	Herein	0,629511798
13	C27/C28 (DBE 5)	(C27) / (C28) do DBE 5 da class O1	Herein	0,893926821
14	Par/ímpar(FA)	Σpares (C20 a C36) / Σímpar (C19 a C35) do DBE 1 da class O2	Herein	1,501069881
15	OEP (FA)	[C22 + 6(C28) + C26] / [4(C23) + 4(C25)] do DBE 1 da class O2	Wang and Zhu (2019)	2,395856805
16	TAR (FA) Par	[(C24 + C26 + C28) / (C12 + C14 + C16)] do DBE 1 da class O2	Bourbonniere and Meyers (1996)	8,881692384
17	TAR (FA) Ímpar	[(C27 + C29 + C31) / (C15 + C17 + C19)] do DBE 1 da class O2	Bourbonniere and Meyers (1996)	3,488667846
18	C36 índice de ácido Hopanóico	[C36 / C31] do DBE 6 da class O2	Herein	0,252727924
19	Hopano/Acido Esteranóico	[C31 do DBE 6 / C28 do DBE 5] da class O2	Herein	2,978350417
20	Razão Rocha 1	Σ(DBE 1 a 7) / [Σ(DBE 1 a 7) + Σ(DBE 8 a 25)] da class O2	Rocha et al. (2018, 2019)	0,562419774
21	Razão Rocha 2	Σ(DBE 4 a 10) / [Σ(DBE 4 a 10) + Σ(DBE 11 a 23)] da class O1	Rocha et al. (2018, 2019)	0,786534409
22	Razão Rocha 3	(DBE 10) da class NO	Rocha et al. (2018, 2019)	41836,7644
23	Razão Rocha 4	(DBE 4) da class O1	Rocha et al. (2018, 2019)	37889,40649
24	Razão Rocha 5	Σ(DBE 6 a 10) / [Σ(DBE 6 a 10) + Σ(DBE 10 a 27)] da class N	Rocha et al. (2018)	0,233711561
25	Razão Rocha 6	Σ(DBE 2 a 14) / [Σ(DBE 2 a 14) + Σ(DBE 15 a 29)] da class NO	Rocha et al. (2018)	0,708436333
26	Razão Rocha 7	Σ(DBE 4 a 12)da class O1 + (DBE 12) da class O2 / [Σ(DBE 4, 12, 14, 16) da class O1 + Σ(DBE 12, 13)] da class O2	Rocha et al. (2018)	1,464993692
27	Razão Rocha 8	Σ(DBE 8, 9)da class N + Σ(DBE 9, 10) da class NO / [Σ(DBE 8, 9, 13, 16) da class N + Σ(DBE 9, 10, 19, 20)] da class NO	Rocha et al. (2018)	0,73682986

Figura 6.10: Teste 03: captura de tela do programa Excel (Microsoft) para confrontar o resultado do programa para o parâmetro de Paleoambiente.

```

1. Calcular a Biodegradacao
2. Calcular a Paleoambiente
3. Calcular a Maturidade
4. Voltar
Digite a escolha: 3
Indices de maturidade:
DBE9 da Classe N: 16974.298828
DBE12 da Classe N: 27018.171875
DBE15 da Classe N: 13271.091797
1. Calcular a Biodegradacao
2. Calcular a Paleoambiente
3. Calcular a Maturidade
4. Voltar
Digite a escolha: █

```

Figura 6.11: Teste 03: captura de tela mostrando os dados impresso na tela para o parâmetro de Maturidade.

Maturidade			
Razão-Parâmetro	Entrada de parâmetros	Referências	Resultado
Diagrama Ternário	DBE 9 da class N	Ouldenburg et al. (2014)	16974,2992
	DBE 12 da class N		27018,17005
	DBE 15 da class N		13271,09143

Figura 6.12: Teste 03: captura de tela do programa Excel (Microsoft) para confrontar o resultado do programa para o parâmetro de Maturidade.

Capítulo 7

Documentação

A presente documentação refere-se ao uso do software para tratamento de dados FT-ICR MS e aplicações geoquímicas.. Esta documentação tem o formato de uma apostila que explica passo a passo como usar o programa.

7.1 Documentação do usuário

Descreve-se aqui o manual do usuário, um guia que explica, passo a passo a forma de instalação e uso do software desenvolvido.

7.1.1 Como instalar o software

Para instalar o software execute o seguinte passo a passo:

No GNU/Linux:

- Crie uma pasta em um diretório, dentro desta pasta deve conter mais 3 pastas, intituladas de “input”, “output” e código.
- Salve todos os arquivos do programa (*.hpp e *.cpp) na pasta “código”;
- Salve também os arquivos de interface com o gnuplot: CGnuplot.h e CGnuplot.cpp;
- Os arquivos de entradas devem estar dentro da pasta “input”;
- Instale o gnuplot através do terminal utilizando os seguintes comandos:
 - No Fedora: `sudo yum install gnuplot`;
 - No Ubuntu: `sudo apt-get install gnuplot`.

No Windows:

- Crie uma pasta em um diretório, dentro desta pasta deve conter mais 3 pastas, intituladas de “input”, “output” e código;

- Salve todos os arquivos do programa (*.hpp e *.cpp) na pasta “código”;
- Salve também os arquivos de interface com o gnuplot: CGnuplot.h e CGnuplot.cpp;
- Os arquivos de entradas devem estar dentro da pasta “input”;
- Instale o gnuplot disponível em <http://www.gnuplot.info/download.html>.

7.1.2 Como rodar o software

Através do terminal, entre na pasta onde estão os arquivos do software. Para rodá-lo no GNU/Linux, utilize os seguintes comandos nesta sequência:

```
g++ -std=c++11 *.cpp  
./a.out
```

É importante lembrar que para compilar e rodar o programa é necessário que o compilador g++ da GNU esteja instalado.

Para rodar o software no Windows utilize, por exemplo, o Microsoft Visual C++. O Dev-C++, por não ser mais atualizado, não suporta algumas das inovações do C++11 que fazem parte do software. Veja no Capítulo 7 - Teste, exemplos de uso do programa.

7.2 Documentação para desenvolvedor

Apresenta-se nesta seção a documentação para o desenvolvedor, isto é, informações para usuários que queiram modificar, aperfeiçoar ou ampliar este software.

7.2.1 Dependências

Para compilar o software é necessário atender as seguintes dependências:

- Instalar o compilador g++ da GNU disponível em <http://gcc.gnu.org>. Para instalar no GNU/Linux use o comando `yum install gcc` (no Ubuntu);
- Biblioteca CGnuplot; os arquivos para acesso a biblioteca CGnuplot devem estar no diretório com os códigos do programa;
- O programa `gnuplot`, disponível no endereço <http://www.gnuplot.info/>, deve estar instalado. É possível que haja necessidade de setar o caminho para execução do `gnuplot`.
- É necessário também que se tenha instalado algum editor de texto para a visualização dos arquivos de disco gerados pelo software.

7.2.2 Como gerar a documentação usando doxygen

A documentação do código do software deve ser feita usando o padrão JAVADOC, conforme apresentada no Capítulo - Documentação, do livro texto da disciplina de Programação Orientada a Objeto em C++. Depois de documentar o código, use o software **doxygen** para gerar a documentação. O software **doxygen** lê os arquivos com os códigos (*.h e *.cpp) e gera uma documentação muito útil e de fácil navegação no formato html.

- Veja informações sobre uso do formato JAVADOC em:
 - <http://www.stack.nl/~dimitri/doxygen/manual/docblocks.html>
- Veja informações sobre o software **doxygen** em
 - <http://www.stack.nl/~dimitri/doxygen/>

Passos para gerar a documentação usando o **doxygen**.

- Documente o código usando o formato JAVADOC. Um bom exemplo de código documentado é apresentado nos arquivos da biblioteca CGnuplot, abra os arquivos `CGnuplot.h` e `CGnuplot.cpp` no editor de texto e veja como o código foi documentado.
- Abra um terminal.
- Vá para o diretório onde esta o código.

```
cd /caminho/para/seu/codigo
```

- Peça para o **doxygen** gerar o arquivo de definições (arquivo que diz para o doxygen como deve ser a documentação).

```
doxygen -g
```

- Peça para o **doxygen** gerar a documentação.

```
doxygen
```

- Verifique a documentação gerada abrindo o arquivo `html/index.html`.

```
firefox html/index.html
```

ou

```
chrome html/index.html
```

O programa doxywizard é uma interface gráfica que permite a configuração do arquivo de definições (gerado pelo comando `doxygen -g`).

No GNU/Linux o doxywizard pode ser instalado com o comando `sudo yum install doxygen-doxywizard` (no Fedora) ou `sudo apt-get install doxygen-doxywizard` (no Ubuntu).

Apresenta-se a seguir algumas imagens com as telas das saídas geradas pelo software doxygen.



SOFTWARE - Tratamento de dados FT-ICRMS e Aplicações geoquímicas 1.0



Figura 7.1: Captura de tela das referências do diretório no doxygen.

Referências Bibliográficas

- [1] KUJAWINSKI, E. B. Electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (esi ft-icr ms): Characterization of complex environmental mixtures. *Environmental Forensics*, Taylor & Francis, v. 3, n. 3-4, p. 207–216, 2002. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/713848382>>. 1
- 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.
- [2] MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Petroleomics: the next grand challenge for chemical analysis. *Accounts of Chemical Research*, v. 37, n. 1, p. 53–59, 2004. PMID: 14730994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar020177t>>. 1, 2, 14, 19
- [3] HUGHEY, C. A. et al. Acidic and neutral polar nso compounds in smac-over oils of different thermal maturity revealed by electrospray high field fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, v. 35, n. 7, p. 863–880, 2004. ISSN 0146-6380. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638004000488>>. 13
- [4] OLDENBURG, T. B. et al. The impact of thermal maturity level on the composition of crude oils, assessed using ultra-high resolution mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, v. 75, p. 151–168, 2014. ISSN 0146-6380. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638014001776>>. 13, 14
- [5] JINGWEI, Z. R. C.; JIAN, H. Identification and geochemical significance of polarized macromolecular compounds in lacustrine and marine oils. *Chinese Journal of Geochemistry*, v. 33, p. 431–438, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11631-014-0709-8>>. 13
- [6] VAZ, B. G. et al. Predictive petroleomics: Measurement of the total acid number by electrospray fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis. *Energy & Fuels*, v. 27, n. 4, p. 1873–1880, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef301515y>>. 13
- [7] KIM, S. et al. Microbial alteration of the acidic and neutral polar nso compounds revealed by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic*

- Geochemistry*, v. 36, n. 8, p. 1117–1134, 2005. ISSN 0146-6380. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638005000744>>. 13, 23
- [8] LIAO, Y. et al. Distribution of acids and nitrogen-containing compounds in biodegraded oils of the liaohé basin by negative ion esi ft-icr ms. *Organic Geochemistry*, v. 47, p. 51–65, 2012. ISSN 0146-6380. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638012000563>>. 13
- [9] HUGHEY, C. A.; GALASSO, S. A.; ZUMBERGE, J. E. Detailed compositional comparison of acidic nso compounds in biodegraded reservoir and surface crude oils by negative ion electrospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Fuel*, v. 86, n. 5, p. 758–768, 2007. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236106003437>>. 13
- [10] VAZ, B. G. et al. Assessing biodegradation in the llanos orientales crude oils by electrospray ionization ultrahigh resolution and accuracy fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis. *Energy & Fuels*, v. 27, n. 3, p. 1277–1284, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef301766r>>. 13, 24
- [11] TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Diagenesis, catagenesis and metagenesis of organic matter. Springer, p. 69–73, 1984. 13
- [12] NETO, F. A. Hidrocarbonetos saturados como indicadores geoquímicos moleculares. *Química Nova*, v. 7, n. 2, p. 79–85, 1984. 14
- [13] BROCKS, J. J. et al. A reconstruction of archaean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old mount bruce supergroup, hamersley basin, western australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 67, n. 22, p. 4321–4335, 2003. 14
- [14] BROCKS, J. J. et al. Release of bound aromatic hydrocarbons from late archaean and mesoproterozoic kerogens via hydropyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, v. 67, n. 8, p. 1521–1530, 2003. 14
- [15] PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Englewood Cliffs, NJ (United States); Prentice Hall, 1993. 14
- [16] PHILP, R. P. Fossil fuel biomarkers. Elsevier Science Pub. Co., Inc., New York, NY, 1985. 14
- [17] RESTLÉ, A. *O Petróleo, tradução e adaptação: Mello, MR; Hessel, M; Soldan, A.L.* [S.l.]: Petrobrás/CENPES, 1994. 14

- [18] SCHMIDT, E. M. *Espectrometria de massas por FT-ICR e Orbitrap : química forense, análise de petróleo e seus derivados*. 173 p. Tese de Doutorado, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/248712>>. 14
- [19] ROMÃO, W. et al. *Novas aplicações da espectrometria de massas em química forense*. 294 p., 2010. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/248706>>. 15, 16, 18
- [20] PEREIRA, R. C. L. et al. Precision in petroleomics via ultrahigh resolution electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, v. 27, n. 12, p. 7208–7216, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef4006498>>. 15, 17
- [21] ZHAN, D.; FENN, J. B. Electrospray mass spectrometry of fossil fuels dedicated to professor jim morrison on the occasion of his 75th birthday. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 194, n. 2, p. 197–208, 2000. ISSN 1387-3806. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380699001864>>. 15
- [22] NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos-: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. 4^a. ed. [S.l.]: Bookman Editora, 2010. 16
- [23] DALMASCHIO, G. P. et al. Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization ft-icr mass spectrometry. *Fuel*, Elsevier, v. 115, p. 190–202, 2014. 17, 19
- [24] PEREIRA, T. M. et al. An evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry–apci (\pm) ft-icr ms. *Fuel*, Elsevier, v. 118, p. 348–357, 2014. 17
- [25] SMITH, D. F. et al. 21 tesla ft-icr mass spectrometer for ultrahigh-resolution analysis of complex organic mixtures. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 90, n. 3, p. 2041–2047, 2018. 17
- [26] MORAES, M. C. B.; LAGO, C. L. d. Espectrometria de massas com ionização por "electrospray" aplicada ao estudo de espécies inorgânicas e organometálicas. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 26, p. 556–563, 2003. 17
- [27] COMISAROW MELVIN B E MARSHALL, A. G. Espectroscopia de ressonância cíclotron de Fourier transformada de fourier. v. 25, p. 282–283, 1974. 17
- [28] SAVORY JOSHUA J E KAISER, N. K. e. M. A. M. e. X. F. e. B. G. T. e. R. R. P. e. H. C. L. e. M. A. G. Partes por bilhão de precisão de medição da massa de ressonância do ciclotron de Fourier transformada de fourier com uma equação de calibração "ambulante". v. 83, n. 5, p. 1732–1736, 2011. 17

- [29] MCKENNA, A. M. et al. Heavy petroleum composition. 1. exhaustive compositional analysis of athabasca bitumen hvgo distillates by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A definitive test of the boduszynski model. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 24, n. 5, p. 2929–2938, 2010. 19
- [30] MARTINS, L. L. et al. Assessing biodegradation of brazilian crude oils via characteristic profiles of o1 and o2 compound classes: Petroleomics by negative-ion mode electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, v. 31, n. 7, p. 6649–6657, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00109>>. 26
- [31] ROCHA, Y. dos S.; PEREIRA, R. C. L.; Mendonça Filho, J. G. Geochemical characterization of lacustrine and marine oils from off-shore brazilian sedimentary basins using negative-ion electrospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (esi fticr-ms). *Organic Geochemistry*, v. 124, p. 29–45, 2018. ISSN 0146-6380. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638018301104>>. 27
- [32] ROCHA, Y. dos S.; PEREIRA, R. C. L.; Mendonça Filho, J. G. Geochemical assessment of oils from the mero field, santos basin, brazil. *Organic Geochemistry*, v. 130, p. 1–13, 2019. ISSN 0146-6380. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638019300117>>.
- [33] MARTINS, L. L. et al. New paleoenvironmental proxies for the irati black shales (paraná basin, brazil) based on acidic nso compounds revealed by ultra-high resolution mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, v. 151, p. 104152, 2021. ISSN 0146-6380. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014663802030187X>>.
- [34] CORILO, Y. E. et al. Petroleomics by easi($\hat{A}\pm$) ft-icr ms. *Analytical Chemistry*, v. 82, n. 10, p. 3990–3996, 2010. PMID: 20394407. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ac100673v>>.
- [35] HAMME, J. D. V.; SINGH, A.; WARD, O. P. Recent advances in petroleum microbiology. *Microbiology and molecular biology reviews*, Am Soc Microbiol, v. 67, n. 4, p. 503–549, 2003.
- [36] ROMÃO, W. et al. *Novas aplicações da espectrometria de massas em química forense*. 294 p., 2010. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/248706>>.
- [37] SMITH, D. F. et al. Characterization of acidic species in athabasca bitumen and bitumen heavy vacuum gas oil by negative-ion esi ft- icr ms with and without acid-

ion exchange resin prefractionation. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 22, n. 4, p. 2372–2378, 2008.