



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JULIÁN EDUARDO BALLÉN CASTIBLANCO

AVALIAÇÃO DA ALTERAÇÃO MOLECULAR NA COMPOSIÇÃO
QUÍMICA DE PETRÓLEO NOS ESTÁGIOS INICIAIS DE
CONTATO COM AMBIENTES TERRESTRES

*EVALUATION OF THE CHANGES IN THE MOLECULAR
COMPOSITION OF CRUDE OIL IN THE INITIAL STAGES OF
CONTACT WITH TERRESTRIAL ENVIRONMENTS*





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JULIÁN EDUARDO BALLÉN CASTIBLANCO

AVALIAÇÃO DA ALTERAÇÃO MOLECULAR NA COMPOSIÇÃO
QUÍMICA DE PETRÓLEO NOS ESTÁGIOS INICIAIS DE
CONTATO COM AMBIENTES TERRESTRES

Dissertação de mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química, da
Universidade Federal de Sergipe,
para a obtenção do título de Mestre
em Química

Orientador: Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr

Co-orientador Prof. Dr. Jandyson Machado Santos

***EVALUATION OF THE CHANGES IN THE MOLECULAR
COMPOSITION OF CRUDE OIL IN THE INITIAL STAGES OF
CONTACT WITH TERRESTRIAL ENVIRONMENTS***

*Master dissertation presented to the
Graduate Program in Chemistry of the
Federal University of Sergipe, to
obtain MSc. in Chemistry*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

C351a Castiblanco, Julián Eduardo Ballén

Avaliação da alteração molecular na composição química de petróleo nos estágios iniciais de contato com ambientes terrestres / Julián Eduardo Ballén Castiblanco ; orientador Alberto Wisniewski Junior - São Cristóvão, 2019.

101 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Petróleo. 3. Solos – Poluição por óleo I. Wisniewski Junior, Alberto orient. II. Título.

CDU 54:552



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Julian Eduardo Ballen Castiblanco apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 31/01/2019.

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre
Departamento de Química – UFS

Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz
Universidade Federal de Goiás

RESUMO

A contaminação de ambientes terrestres por derrames de petróleo é um fato recorrente no mundo, que cria riscos biológicos para a saúde dos seres humanos e dos ecossistemas. Os estudos sobre derrames de petróleo visam avaliar a toxicidade e mudanças na composição química de solos e águas, em um campo de potencial interesse para a comunidade científica. Neste contexto, o presente trabalho avaliou as mudanças na composição química das frações de petróleo bruto após as simulações de derrames em solo e areia, com ênfase em uma investigação temporal imediata. Foram utilizadas amostras de óleos, mediano e pesado, da bacia de Sergipe-Alagoas, areia da praia de Aracaju-SE e solo da área rural de São Cristóvão-SE. As simulações foram realizadas com misturas 40:1 (*m/m*) de ambiente terrestre:óleo com incidência direta de uma lâmpada de 60 W operando em ciclos de 12 horas por dia. As amostragens do solo e areia foram realizadas com 1, 12, 24, 48 e 72 horas. As amostras foram extraídas com *n*-hexano/diclorometano/metanol (7:2:1) e submetidas ao fracionamento SARA em microcoluna, acompanhada de análises por GC-FID. A classificação SARA mostraram que a fração de saturados diminui 14,2 % e 3,7 % para o óleo mediano que interagiu com solo e areia respectivamente. A fração de saturados do óleo pesado diminui 16,8 % e 14,7 % quando interagiu com solo e areia respectivamente. Foi destacado o processo de evaporação no solo, enquanto os perfis cromatográficos demonstraram o desaparecimento dos compostos desde *n*-C₁₂ até *n*-C₁₄, além da diminuição de mais de 50 % nos *n*-alcanos *n*-C₁₅ e *n*-C₁₆. A fração absoluta de aromáticos e as resinas permaneceram constantes durante o tempo de exposição (1 a 72 h) para os dois ambientes e os dois óleos estudados. A análise das frações de resinas realizadas por Orbitrap-MS mostraram que o perfil dos espectros de massas mudam ao longo do processo de exposição ao solo e areia, sendo as espécies N₁, O₁, e O₃ as que apresentaram maior mudanças na abundância relativa no modo ESI(+), e as espécies O₂, N₁, O₃ e O₁ no ESI(-). As mudanças nos compostos polares do petróleo, apresentaram relação com a medida do tempo que interagirem com o solo e a areia, tendo relevância alguns aspectos, como a natureza do solo e os componentes presentes nele, como a matéria orgânica.

Palavras-chave: petróleo, derrame, solo, areia, SARA, saturados, resinas, FT-MS.

ABSTRACT

Contamination of terrestrial environments by oil spills is a recurrent fact in the world, which creates biological risks to human's and ecosystem's health. The studies about oil spill aim to evaluate the toxicity and changes in the chemical composition of soils and waters, in a field of potential interest to the scientific community. In this context, the present work evaluated the changes in the chemical composition of crude oil fractions after the simulation of a spill in soil and sand, with emphasis on an immediate temporal investigation. Were used samples of medium and heavy oils from the Sergipe-Alagoas basin, soil from the rural area of São Cristóvão-SE and sand from Atalaia's beach in Aracaju-SE. The simulations were performed with a 40:1 (m/m) mixture of terrestrial:oil with direct influence of a 60 W lamp with cycles of 12 hours per day. The aliquots of soil and sand were taken from the system at times of 1, 12, 24, 48 and 72 h, then were extracted with n-hexane/dichloromethane/methanol (7:2:1) and submitted to SARA fractionation in micro column and GC-FID analysis. SARA gravimetric data showed that the saturated fraction decreased 14.2 % and 3.7 % for the medium oil that interacted with soil and sand respectively. On the other hand, the saturated fraction of heavy oil decreased 16.8% and 14. 7 % when it interacted with soil and sand respectively. It was highlighted the evaporation process in the soil; while the GC-FID chromatographic profiles demonstrated the disappearance from n-C₁₂ until n-C₁₄ compounds, besides a decrease of more than 50% in n-C₁₅ and n-C₁₆ n-alkanes. The absolute aromatic and resins fractions remained constant during the exposure time (1 h to 72 h) for both environments and oils. Analysis of resins fraction performed by Orbitrap-MS, have shown changes in the mass spectra profile during the soil exposure process, with N₁, O_{1,ad} O₃ species showing the greatest changes in the relative intensity in ESI(+) mode, O₂, N₁, O₃ and O₁ for ESI(-). Changes in polar oil compounds will depend on the extent of the time they interact with soil and sand, taking into account aspects such as the nature of the soil and components in it as the organic matter.

Keywords: crude oil, spill, SARA, soil, sand, saturates, resins, FT-MS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Parafinas e iso-parafinas	4
Figura 2. Estrutura de hidrocarbonetos aromáticos no petróleo.....	5
Figura 3. Moléculas no petróleo contendo enxofre na estrutura.....	5
Figura 4. Moléculas com nitrogênio presentes no petróleo.....	6
Figura 5. Comportamento do óleo em solo. Fonte: Fingas, M. (2012)	7
Figura 6. Cromatograma de um óleo leve analisado por CG-FID. Fonte: Santos <i>et al.</i> (2017)	10
Figura 7. Mistura complexa não resolvida (UCM). Fonte: Eiserbeck <i>et al.</i> (2012)	11
Figura 8. Diagrama de um espectrômetro de massas. Fonte: Hsu (2011).....	12
Figura 9. Espectro obtido por ESI(-) e FTICR de uma amostra de petróleo. Fonte: Vaz <i>et al.</i> (2013).....	13
Figura 10. Esquema da fonte de ionização <i>Electrospray</i> (ESI).	14
Figura 11. Esquema analisador Orbitrap. Fonte: Zubarev, R.A.; Makarov, A (2013)...	15
Figura 12. Fracionamento SARA em coluna aberta.....	18
Figura 13. Redução da fração dos compostos saturados em relação ao tempo.	31
Figura 14. Comparação da evolução da fração dos saturados do óleo UOSEAL01 no solo e areia.	32
Figura 15. Comparação da evolução da fração dos saturados do óleo AM0453 no solo e areia.	33
Figura 16. Perfil cromatográfico dos compostos saturados do óleo UOSEAL 01.	35
Figura 17. Evolução da fração dos saturados em relação ao tempo nas amostras de óleo bruto e no óleo recuperado.	36
Figura 18. Área total dos <i>n</i> -alcanos do óleo para as amostras de óleo UOSEAL 01 extraídas de: (A) Solo, (B) Areia.	37
Figura 19. Perfil cromatográfico dos compostos saturados do óleo AM0453.	39
Figura 20. Evolução dos compostos <i>n</i> -C ₁₁ até <i>n</i> -C ₁₆	40
Figura 21. Espectro das resinas do óleo UOSEAL01 obtido por: A) ESI(+) e B) ESI(-)42	
Figura 22. Comparação nos espectros obtidos por ESI(+) das resinas de: A) Oleo bruto, B) 1 h, C) 72 h.	43
Figura 23. Ampliação na faixa de 425,10 – 425,50 Da dos espectros obtidos por ESI(+) das resinas de: A) Óleo bruto, B) 1 h, C) 72 h.....	44
Figura 24. Espectros ESI(-) das resinas de: A) 1 h, B) 72 h.....	45
Figura 25. Diagrama de distribuição de classes das diferentes amostras com ESI(+) 46	
Figura 26. Diagrama DBE da espécie N ₁ das resinas do óleo UOSEAL 01 extraído do solo.....	47
Figura 27. Diagrama de distribuição de classes das diferentes amostras com ESI(-) .48	
Figura 28. Espectro ESI(+) das resinas da areia após: A) 1 h B) 72 h	49
Figura 29. Espectro otimizado de ESI(+) da amostra 1 h de resinas.....	50
Figura 30. Diagrama de distribuição de classes das diferentes amostras com ESI(+) 50	
Figura 31. Diagrama DBE da espécie N ₁ para ESI (+) do óleo UOSEAL 01 após interagir com areia.....	52
Figura 32. Exemplo de compostos com N ₁ resistente à interação com areia	52
Figura 33. Diagrama de distribuição de classes das diferentes amostras com ESI(-) .53	
Figura 34. Diagrama DBE da espécie O ₂ no modo ESI(-)do óleo UOSEAL 01 após interagir com areia.	55
Figura 35. Espectro otimizado de ESI(+) da amostra 1 h de resinas do óleo AM0453 depois de interagir com solo.	57
Figura 36. Diagrama de classes ESI(+) do óleo AM0453 com solo.....	57
Figura 37. Diagrama DBE da espécie N ₁ no modo ESI(+) do óleo AM0453 após interagir com solo.	59
Figura 38. Diagrama de classes ESI(-) do óleo AM0453 com solo.....	60

Figura 39. Exemplo de compostos da classe O ₂	60
Figura 40. Diagrama DBE da espécie O ₂ no modo ESI(-) do óleo AM0453 após interagir com solo.	61
Figura 41. Espectro por ESI(+) da amostra 1 h de resinas do óleo AM0453 depois de interagir com areia.	62
Figura 42. Diagrama de classes ESI(+) do óleo AM0453 com areia.	62
Figura 43. Diagrama DBE da espécie N ₁ no modo ESI(+) do óleo AM0453 após interagir com areia.	63
Figura 44. Diagrama de classes ESI(-) do óleo AM0453 com areia.	64
Figura 45. Diagrama DBE da espécie O ₂ no modo ESI(-) do óleo AM0453 após interagir com areia	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição elementar do petróleo. Fonte: Speight (2014) [11].....	2
Tabela 2. Conteúdo das frações SARA e exemplos de compostos específicos. Fonte: Fingas (2015) [13].....	17
Tabela 3. Caracterização físico-química do óleo proveniente da UOSEAL 01	22
Tabela 4. Caracterização físico-química do solo da região rural de São Cristóvão	22
Tabela 5. Condições cromatográficas para as análises dos saturados	24
Tabela 6. Avaliação de solventes na extração do óleo UOSEAL 01	27
Tabela 7. Recuperação do óleo UOSEAL01 usando duas técnicas de extração.	28
Tabela 8. Recuperação dos óleos UOSEAL 01 e AM0453 após a extração com solvente.	28
Tabela 9. Análise elementar do óleo UOSEAL01 recuperado.....	29
Tabela 10. Análise elementar do óleo AM0453 recuperado.....	29
Tabela 11. Fracionamento SARA para o óleo UOSEAL 01 recuperado do solo.....	30
Tabela 12. Fracionamento SARA para o óleo UOSEAL 01 recuperado da areia	32
Tabela 13. Fracionamento SARA para o óleo AM0453 recuperado do solo.....	33
Tabela 14. Fracionamento SARA para o óleo AM0453 recuperado da areia	33
Tabela 15. Diminuição percentual dos <i>n</i> -alcanos nos dois ambientes.	37
Tabela 16. Razão de <i>n</i> -alcanos/isoprenoides para o óleo UOSEAL 01	38
Tabela 17. Diminuição percentual dos <i>n</i> -alcanos do óleo AM0453 nos dois ambientes.	39
Tabela 18. Razão de <i>n</i> -alcanos/isoprenoides para o óleo AM0453.....	40
Tabela 19. Atribuição dos íons obtidos por ESI(±) para as resinas do óleo UOSEAL 01	41
Tabela 20. Atribuição dos íons obtidos por ESI(±) para as resinas do óleo AM0453...	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APCI	do inglês, <i>Atmospheric Pressure Chemical-Ionization</i>
API	do inglês, <i>American Petroleum Institute</i>
APPI	do inglês, <i>Atmospheric Pressure Photo-Ionization</i>
DBE	do inglês, <i>Double Bond Equivalent</i>
DCM	Diclorometano
EI	do inglês, <i>Electron Ionization</i>
ESI	do inglês, <i>Electrospray Ionization</i>
FTICR	do inglês, <i>Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance</i>
FWHM	do inglês, <i>Full Width at High Maximum</i>
GC-FID	do inglês, <i>Gas Chromatography – Flame Ionization Detector</i>
GC/MS	do inglês, <i>Gas Chromatography / Mass spectrometry</i>
GCxGC	do inglês, <i>Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography</i>
HRMS	do inglês, <i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
IR	do inglês, <i>Infrared spectroscopy</i>
LC	do inglês, <i>Liquid Chromathography</i>
MALDI	do inglês, <i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization</i>
MD	do inglês, <i>Molecular Dynamic</i>
MO	Matéria Orgânica
MS	do inglês, <i>Mass Spectrometry</i>
PIONA	Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos
PNA	Parafinas, Naftênicos e Aromáticos
PONA	Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
TPH	do inglês, <i>Total Petroleum Hydrocarbons</i>
UCM	do inglês, <i>Unresolved Complex Mixture</i>
UOSEAL	Unidade de Operação Sergipe-Alagoas - PETROBRAS

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Petróleo.....	2
1.1.1 Bacia sedimentar Sergipe-Alagoas.....	3
1.2 Composição Química do petróleo	4
1.2.1 Hidrocarbonetos	4
1.2.2 Não hidrocarbonetos	5
1.3 Derrame de petróleo em solo.....	6
1.3.1 Comportamento do óleo em solo.....	6
1.4 Técnicas analíticas para análise do petróleo	8
1.5 Cromatografia gasosa.....	9
1.6 Espectrometria de massas de alta resolução (HRMS).....	11
1.6.1 Ionização por electrospray (ESI).....	13
1.6.2 Analisador Orbitrap.....	14
1.6.3 Estudos de petroleêmica usando HRMS e ESI	15
1.7 Método de fracionamento SARA.....	16
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1 Características do petróleo e do solo usados no estudo.....	22
3.1.1 Petróleo.....	22
3.1.2 Solo e areia.....	22
3.2 Simulação do derrame e extração dos óleos	23
3.3 Análise elementar dos óleos recuperados	23
3.4 Fracionamento SARA em microcoluna	24
3.5 Avaliação da fração dos saturados por GC-FID	24
3.6 Avaliação da fração das resinas por Orbitrap-MS e ESI	25
3.6.1 Avaliação da fração das resinas usando ESI(±) Orbitrap Q-Exactive ..	25
3.6.2 Avaliação da fração das resinas usando ESI(±) Orbitrap Exactive Plus	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
4.1 Análise elementar dos óleos recuperados	28

4.2	Fracionamento SARA.....	30
4.2.1	Fracionamento SARA do óleo UOSEAL 01	30
4.2.2	Fracionamento SARA do óleo AM0453	33
4.3	Avaliação dos compostos saturados através de cromatografia gasosa com detector de chama (GC-FID)	35
4.3.1	Avaliação dos compostos saturados do óleo UOSEAL 01	35
4.3.2	Avaliação dos compostos saturados do óleo AM0453.....	38
4.4	Espectrometria de massas de alta resolução e ESI.....	41
4.4.1	Avaliação da fração resinóica do óleo UOSEAL 01 após interação com solo	41
4.4.2	Avaliação da fração resinóica do óleo UOSEAL 01 após interação com areia	48
4.4.3	Avaliação da fração resinóica do óleo AM0453 após interação com solo.	55
4.4.4	Avaliação da fração resinóica do óleo AM04535 após interação com areia	61
5	CONCLUSÕES.....	66
6	PERSPECTIVAS	67
7	REFERÊNCIAS	68
8.	APÊNDICE	74
I.	Perfis cromatográficos dos brancos do solvente de extração no solo e na areia.....	74
II.	Perfis cromatográfico dos saturados do óleo UOSEAL 01 em cada um dos tempos de interação com solo e areia.	74
III.	Perfis cromatográfico dos saturados do óleo AM0453 em cada um dos tempos de interação com solo e areia.	76
IV.	Espectros de massas das resinas obtidas por ESI (\pm) para cada um dos tempos de interação do solo com o óleo UOSEAL 01.....	77
V.	Espectros de massas das resinas obtidas por ESI (\pm) para cada um dos tempos de interação da areia com o óleo UOSEAL 01.....	79
VI.	Espectros de massas das resinas obtidas por ESI (\pm) para cada um dos tempos de interação do solo com o óleo AM0453.	82
VII.	Espectros de massas das resinas obtidas por ESI (\pm) para cada um dos tempos de interação da areia com o óleo AM0453.....	85
VIII.	Espectros ESI(\pm) do branco do solvente (Hex/DCM/MetOH) após da interação com solo	87

*Dedico este trabalho aos meus pais, ao meu irmão
Que são a fonte da minha inspiração*

No te dejes abrumar por si tu objetivo parece demasiado grande.

Céntrate en dar un pequeño paso cada vez

Confucio

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, quero agradecer aos meus pais Alcira e Eduardo que apesar da distância sempre acreditaram em mim e foram o meu apoio e inspiração para continuar, para eles continuarei fazendo coisas melhores. Eu não tenho como pagar por tudo que vocês dois me deram.

Ao meu irmão Andrés, por ser de grande ajuda e me apoiar emocionalmente nestes dois anos, por sempre me dar uma opinião muito objetiva das minhas ideias e dos conselhos que nunca faltaram.

Quero agradecer imensamente ao meu orientador Alberto Wisniewski Jr pelo conhecimento transmitido, pela paciência e pelo comprometimento que colocou em cada uma de suas aulas. Obrigado pelo conselho e a vontade de orientar um estrangeiro que nada sabia sobre o português. E muito obrigado pelos bons churrascos que nos ofereceu.

Agradeço muito ao meu co-orientador Jandyson Machado pelo apoio, conselhos, ensinamentos e amizade oferecidos durante este período, obrigado por confiar em mim e estar sempre disposto a resolver minhas dúvidas, não importa quanto simples sejam, você é um ótimo exemplo a seguir.

Meus dois colegas, Julio e Jonatan, pelo apoio e convivência durante esses dois anos, foram bons momentos, e outros nem tanto, mas é sempre bom saber que tenho pessoas como vocês.

Ao pessoal do PEB, Ingred, Josué, Jhonattas, Wyllian, Lucileide, Jeisi, Lucas, Wennes, Larissa, Paloma, Mirele e outros. Foi um prazer ter trabalhado e compartilhado com cada um de vocês, são um grupo excepcional.

Para a equipe da secretaria do PPGQ, Val e Helder, por ser um apoio fundamental e incondicional através do meu tempo aqui, vocês são muito profissionais no seu trabalho.

Aos professores do PPGQ pelo conhecimento e experiências compartilhadas, aos meus colegas do programa de mestrado e à CAPES pelo apoio financeiro. Ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) pela disponibilização de infraestrutura para desenvolver este trabalho. A UO-SEAL pelo fornecimento das amostras e apoio às atividades do PEB.

Agradeço à OEA por levar em conta minha inscrição e me dar a oportunidade de conhecer outra cultura, aprender outra língua e poder fazer minha pós-graduação.

Em geral, quero agradecer a todas e cada uma das pessoas que conheci durante a minha estadia nesta bela cidade, pessoas com as quais eu compartilhei de uma forma ou de outra, eu vou levar um pouco de cada um de vocês, e lembrar que vocês sempre terão em mim um amigo para confiar.

1. INTRODUÇÃO

A produção e a comercialização de petróleo são macroprocessos que abarcam múltiplas etapas, como: exploração, desidratação, refino e transporte até o consumidor. Nessas etapas a probabilidade de contaminação do solo e da água por petróleo é alta, sendo reconhecida como um problema global, colocando em risco a saúde humana e dos ecossistemas. A avaliação da toxicidade por derrames de petróleo no solo é de grande preocupação para a comunidade científica, cujo foco é investigar seus efeitos negativos e propor métodos viáveis de remediação ambiental [1–3].

O petróleo cru é uma mistura complexa de milhares de compostos, os quais podem ser classificados em quatro frações: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA), sendo estas o fator determinante para a escolha do método de remediação e na avaliação dos perigos ambientais associados [4]. Não obstante, a maioria das pesquisas desenvolvidas na remediação de solos estão concentradas nas frações apolares leves, ou seja, os compostos saturados e aromáticos, que podem ser estudados por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS) ou por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID), devido a sua baixa polaridade e a facilidade para serem volatilizados [5].

Por sua vez, as frações contendo compostos polares e de elevadas massas moleculares do petróleo, tais como as resinas e asfaltenos, apresentam dificuldades para serem analisadas por técnicas tradicionais como espectroscopia no infravermelho (IR) ou cromatografia gasosa [6]. Contudo, a caracterização da fração polar é importante devido à sua resistência à biodegradação, à toxicidade no meio ambiente e por possibilitar a avaliação da eficiência de métodos clássicos e novos de remediação ambiental em um curto período de tempo [7].

A espectrometria de massas de ultra-alta resolução (UHRMS) têm sido usada na separação e caracterização dos componentes do petróleo [8], permitindo a identificação mediante atribuição das fórmulas moleculares dos

compostos das classes de resinas e asfaltenos [9,10], as quais não são possíveis de serem efetivamente estudadas por cromatografia gasosa. Para ter uma aproximação, do ponto de vista dos processos de transformações moleculares de compostos polares, visando propor métodos eficientes de remediação ambiental, foi desenhado o presente estudo simulando um derrame de petróleo em solo e areia, com a possibilidade de avaliar, em um período específico de tempo, o comportamento das frações polares e apolares do petróleo após a sua interação com o solo, empregando métodos cromatográficos de separação em coluna pelo fracionamento SARA e análises por GC-FID e UHRMS.

1.1 Petróleo

Atualmente, o petróleo é considerado como um dos recursos mais importantes consumidos pelo homem. Ele é usado como fonte principal de energia nas indústrias, calefação e transporte, além de atuar como matéria-prima para fabricar polímeros, plásticos, têxtils, fertilizantes e muitos outros produtos. O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que ocorre em rochas sedimentares na forma de gases (gás natural), líquido (petróleo cru), semissólidos (betumem), ou sólidos (asfalto) [11,12].

O aspecto do petróleo é viscoso com tonalidades variáveis que vão desde castanho-escuro até preto brilhante, tornando-se verde em algumas situações. As proporções de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre e alguns metais no petróleo variam em relação a limites pequenos (Tabela 1).

Tabela 1 – Composição elementar do petróleo. **Fonte:** Speight (2014) [11].

Elemento	% (m/m)
Carbono	83,0 – 87,0
Hidrogênio	10,0 – 14,0
Enxofre	0,05 – 6,0
Nitrogênio	0,1 – 2,0
Oxigênio	0,05 – 1,5
Metais (Fe, Ni, V)	< 0,3

Os diferentes tipos de petróleos podem ser classificados dependendo da sua densidade ou gravidade específica, sendo o grau API o parâmetro preferido para relacionar os óleos de acordo com sua qualidade, sendo a fórmula estabelecida pelo *American Petroleum Institute* na Equação 1, tomando em conta a densidade do óleo a temperatura de 60 °F [11]:

$$\text{Equação 1} \quad \text{Gravidade API} = \frac{141,5}{\text{GE (60 }^{\circ}\text{F)}} - 131,5$$

Sendo assim, a água pura tem uma gravidade API de 10, óleos com densidades baixas tem graus API elevados. Óleos pesados tem valores abaixo de 25 graus API, óleos medianos têm valores de 25 até 35 graus API e os óleos leves e de alto valor comercial tem valores de API desde 35 até 45 [13].

Em termos gerais, o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, compostos nitrogenados, oxigenados, de enxofre, além de outros constituintes metálicos, contudo essa definição não é adequada para descrever seu comportamento, devido ao amplo número de compostos e classes envolvidas na sua composição e que fazem parte dessa matéria-prima [11].

1.1.1 Bacia sedimentar Sergipe-Alagoas

A Bacia de Sergipe-Alagoas está localizada na região nordeste do Brasil, na totalidade da parte dos estados de Alagoas e Sergipe. Tem uma área total de 44.370 km², sendo 31.750 km² em mar até a cota batimétrica de 3.000 m além de 12.620 km² na porção terrestre. No norte, a bacia limita com a bacia de Pernambuco-Paraíba pelo Alto de Maragogi, e a sul tem seu limite com a Bacia de Jacuípe. O limite oeste, com o embasamento cristalino pré-cambriano, é marcado por sistemas de falhas distensionais e estruturas associadas. O limite interno entre as sub-bacias de Sergipe e Alagoas é dado pelo Alto de Japoatã-Penedo [14].

A Bacia Sergipe-Alagoas contém uma das maiores reservas de petróleo em águas profundas na margem brasileira, além dos campos produtores na porção terrestre. Os principais sistemas produtores na Bacia Sergipe-Alagoas

são o Campo de Carmópolis em Sergipe (descoberto em 1963) e o Campo de Pilar localizado no estado de Alagoas [14].

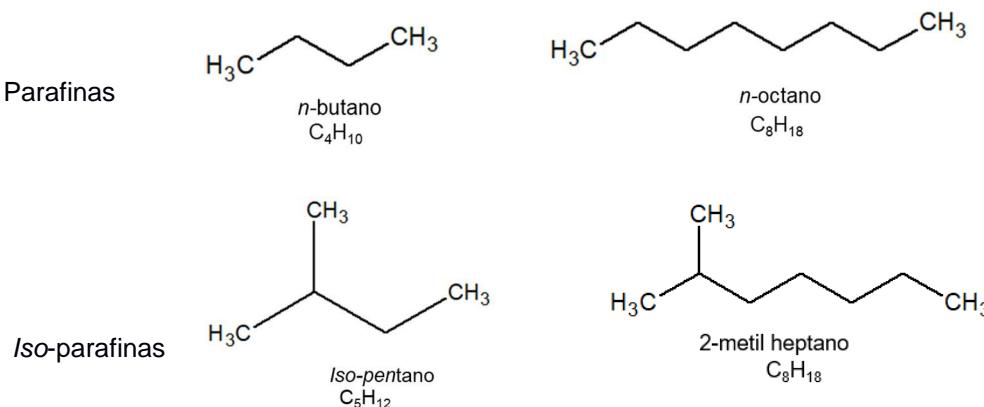
Na atualidade, os domínios terrestres e aquíferos da Bacia constituem províncias petrolíferas em um estado avançado de exploração [15], sendo a produção para o ano de 2015 de 41.000 bbl/d e 39.000 Mm³/d de gás natural [14].

1.2 Composição Química do petróleo

1.2.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo podem-se agrupar em três classes: *i*) parafinas, *ii*) naftênicos e *iii*) aromáticos. As parafinas são conhecidas como alcanos, têm a fórmula C_nH_{2n+2} onde n é o número de átomos de carbono. As parafinas são divididas em dois grupos: parafina e *iso*-parafinas, cuja principal diferença é a presença de ramificações nas *iso*-parafinas (Figura 1). A concentração das parafinas no petróleo pode variar de 15 até 20%, mas o teor pode diminuir nos óleos pesados ($^{\circ}\text{API}<27$).

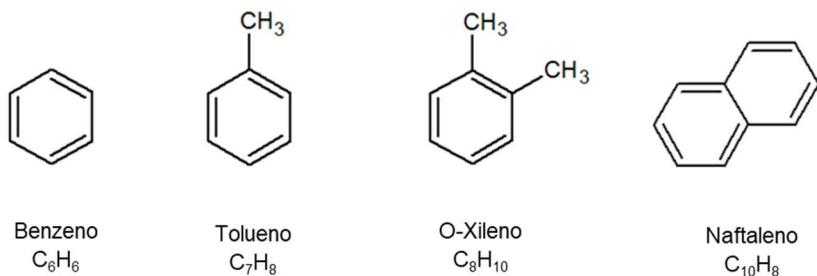
Figura 1. Parafinas e *iso*-parafinas.



Os compostos naftênicos são anéis, ou hidrocarbonetos cíclicos saturados, com a fórmula geral C_nH_{2n} . Compostos como ciclo-pentano, ciclohexano e seus derivados são constituintes importantes do petróleo. A variação principal dos compostos naftênicos é o número de anéis que estão presentes em uma molécula [12].

Os compostos aromáticos são uma importante série de hidrocarbonetos encontrados na maioria de petróleos ao redor do mundo. São moléculas que possuem anéis aromáticos na sua estrutura, geralmente incluem desde um até cinco anéis aromáticos condensados e um número pequeno de cadeias alifáticas (Figura 2). A fórmula geral dos aromáticos é C_nH_{2n-p} onde p varia com o número de anéis da molécula [12,16].

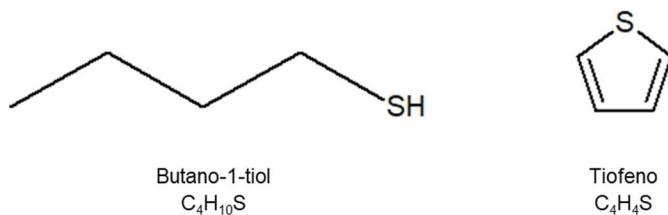
Figura 2. Estrutura de hidrocarbonetos aromáticos no petróleo.



1.2.2 Não hidrocarbonetos

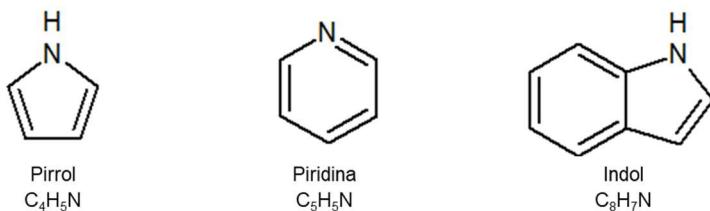
Segundo Speight (2014) [11], o petróleo contém quantidades relevantes de compostos orgânicos que não são os hidrocarbonetos descritos anteriormente. Segundo o autor, basicamente são compostos com enxofre, nitrogênio e com átomos metálicos em proporções menores. Os compostos que contêm enxofre são os mais importantes devido aos problemas causados por corrosão no processo de refino de petróleo e contaminação no ar e no solo. Estes ocorrem como tióis, sulfetos, bissulfetos e tiofenos (Figura 3); sendo que as frações mássicas de enxofre podem variar desde 0,04% (m/m) em um óleo leve até 6,0% para um óleo pesado.

Figura 3. Moléculas no petróleo contendo enxofre na estrutura.



O teor de nitrogênio é geralmente menor que o de enxofre, chegando a 0,2% em 90% dos óleos. Os compostos com nitrogênio que estão presentes no petróleo apresentam-se como homólogos da piridina e outros como pirrol, indol e os carbazois (Figura 4). Os compostos majoritários com oxigênio são os ácidos, que parecem ser constituintes dos óleos imaturos. Além de ácidos carboxílicos, os compostos oxigenados podem ser encontrados na forma de fenóis, ácidos naftênicos, ésteres, amidas, benzofuranos, sendo menos de 2% o conteúdo de oxigênio presente nos óleos [11].

Figura 4. Moléculas com nitrogênio presentes no petróleo.



1.3 Derrame de petróleo em solo

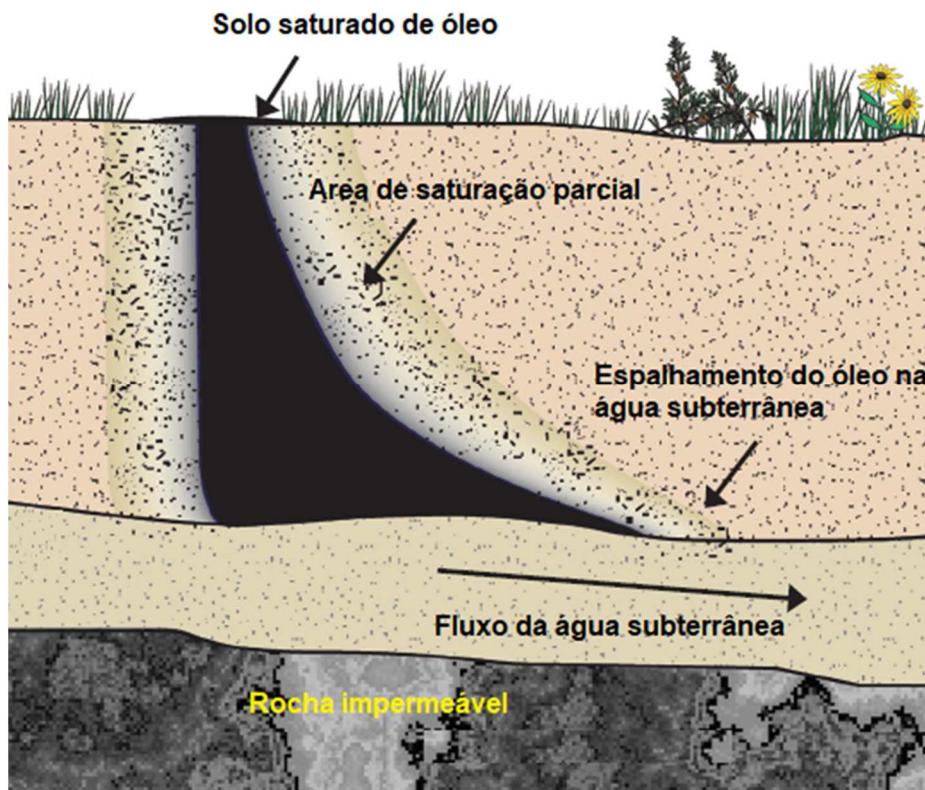
1.3.1 Comportamento do óleo em solo

A maioria dos derrames de petróleo chamam a atenção da população e dos meios de comunicação, devido aos efeitos negativos que trazem sobre os ecossistemas e a vida humana. Em anos recentes, têm ocorrido menos os relatos de derrames de petróleo. Desta forma, a população não reconhece o risco de um derrame, que faz parte do dia a dia da indústria do petróleo [17].

Devido à importância do petróleo no desenvolvimento da sociedade, é fato que o seu consumo, o de seus derivados, está se incrementando em nível mundial, assim como o risco de contaminação por derrames e vazamentos. Os derrames de petróleo ocorrem na maioria dos casos por acidentes durante o transporte, a extração ou refino, tal como no seu movimento desde o campo até o consumidor, o qual é realizado de 10 até 15 transferências entre diferentes modos de transporte incluindo tanques, tubulações e caminhões, além de ser armazenado em pontos específicos durante este processo [17].

O deslocamento do petróleo através da superfície e a penetração no solo não seguem uma lógica, sendo mais imprevisível do que sua propagação na água. Por exemplo, um petróleo leve com baixa viscosidade ou um derivado do petróleo como a gasolina, podem penetrar mais rapidamente em um solo seco e poroso, minimizando o espalhamento na superfície. A Figura 5 ilustra o processo no qual a maior parte do óleo desloca-se para baixo devido à gravidade e à porosidade do solo, até o óleo atingir a água subterrânea ou alguma barreira impermeável [18].

Figura 5. Comportamento do óleo em solo. **Fonte:** Fingas, M. (2012) [18].



O movimento do óleo varia com a natureza do solo, o conteúdo de matéria orgânica, o declive do terreno, o teor de umidade, com a temperatura, além da presença de vegetação [18].

Quando ocorre um derrame de petróleo, seja em solo ou na água, ocorrem diversas transformações dependendo da interação deste com a matriz envolvida. Os processos associados ao petróleo no ambiente são a

evaporação e a biodegradação dos hidrocarbonetos, que mudam consideravelmente as propriedades físicas e químicas do óleo [17].

O processo de evaporação dos compostos saturados é significativo depois do derrame, e depende principalmente das condições do ambiente como: incidência da luz, temperatura, fluxo do ar, sendo lenta para um óleo pesado, devido à crosta formada na superfície do óleo pelas resinas e ceras [18].

A biodegradação por microrganismos pode alterar a distribuição dos hidrocarbonetos liberados no solo, visto que a biodegradação natural é um processo realizado ao longo do tempo e susceptível de ser alterada por vários fatores como a disponibilidade de nutrientes no solo, temperatura e o conteúdo de água. Nesse processo de biodegradação, os hidrocarbonetos (principalmente *n*-alcanos) são metabolizados pelos microrganismos e transformados em compostos oxigenados que, posteriormente, podem ser degradados, solubilizados ou acumulados no remanescente do óleo. A biodegradação natural pode levar anos para degradar 10% de um óleo e várias semanas para degradar 50% de um derivado do petróleo, como diesel ou gasolina [18,19].

1.4 Técnicas analíticas para análise do petróleo

Com o passar do tempo, diversas técnicas analíticas instrumentais têm sido empregadas para caracterizar o petróleo no caso de um derrame, sendo a espectroscopia no infravermelho (IR) e a cromatografia gasosa (GC), as que fornecem historicamente as principais informações elementares desde 1970. Basicamente, as técnicas empregadas nesses estudos permitem conhecer o perfil de degradação dos hidrocarbonetos do óleo, devido às condições ambientais. Esses métodos foram evoluindo graças à inclusão de colunas capilares nos cromatógrafos, além da associação de espectrômetros de massas de baixa resolução para obter uma melhor caracterização dos compostos voláteis do óleo derramado [20].

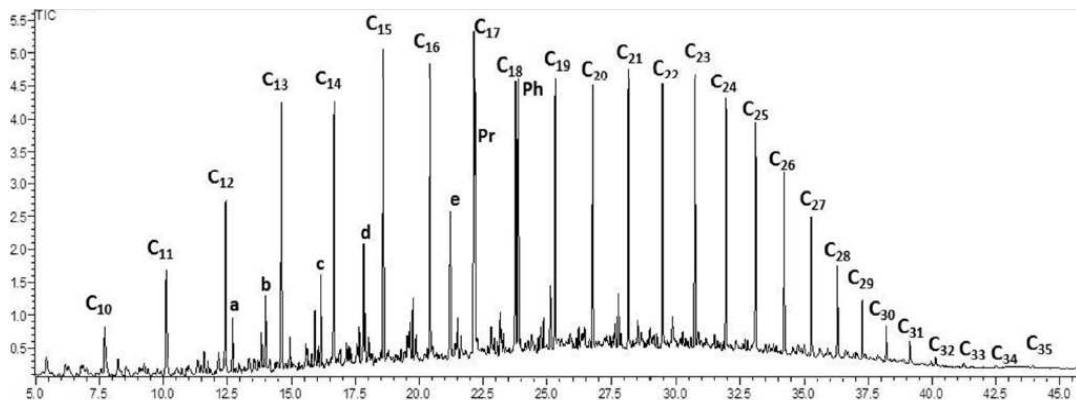
Os métodos espectroscópicos para análise de petróleo, como o IR com transformada de *Fourier*, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e espectrometria de massas, entre outras, são técnicas inovadoras e com diversos desenvolvimentos recentes, que têm recebido atenção considerável por parte dos pesquisadores, devido ao fornecimento de informação estrutural dos componentes do petróleo. A informação estrutural dos componentes não voláteis do petróleo é de interesse pela sua relação com a fração polar das resinas e asfaltenos, as que fornecem importantes propriedades em nível molecular do petróleo [11].

1.5 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa (GC) é um método de separação de compostos baseado nas propriedades físico-químicas destes e nas interações entre a fase estacionária da coluna (líquida ou sólida) e a fase móvel gasosa. Em termos gerais, a amostra é vaporizada e injetada na coluna cromatográfica capilar, em seguida, esta é arrastrada por um gás, podendo ser hidrogênio, hélio ou nitrogênio, até que os componentes da mistura sejam separados e cheguem ao detector. A cromatografia gasosa tem sido usada como método primário em análises de petróleo, sendo o fator determinante na identificação e quantificação de alguns compostos de interesse como os biomarcadores, além de caracterizar hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), processo que é feito principalmente mediante cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID) e, cromatografia gasosa / espectrometria de massas (GC/MS) [17,21].

Um cromatograma típico de um óleo leve é apresentado na Figura 6, onde seus componentes são identificados. O cromatograma demonstra características específicas do óleo, e podem ser identificadas, apenas mediante o uso dessa técnica analítica. A maioria de óleos crus, apresentam uma proporção elevada de *n*-alcanos que são os sinais maiores ocupando uma grande proporção do cromatograma [17].

Figura 6. Cromatograma de um óleo leve analisado por CG-FID. **Fonte:** Santos *et al.* (2017) [22].



A GC/MS converteu-se em uma técnica analítica usada com muita frequência para identificar a natureza do óleo em um derrame devido à robustez, resolução e sensibilidade analítica [23]. Além de fornecer informação exata da separação dos hidrocarbonetos, esta técnica pode identificar um composto desconhecido usando espectrotécnicas como da NIST, possibilitando obter informações completas de compostos com até 50 carbonos na sua estrutura [11,13,23].

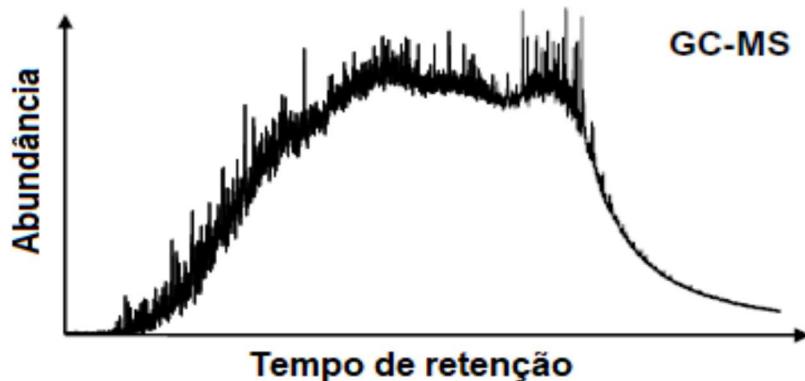
Do mesmo modo, a cromatografia gasosa bidimensional (GC \times GC) tem sido utilizada na área forense realizando uma comparação, identificação e quantificação dos biomarcadores do petróleo, isto devido à capacidade de separar compostos de misturas complexas com maior eficácia quando comparado com GC tradicional de 1 dimensão [24]. Embora esta técnica tenha uma eficiência superior em comparação com as outras, um dos problemas experimentais acontece quando se precisa fazer avaliação estatística dos dados obtidos em distintas repetições [25]. Vários métodos matemáticos têm sido propostos para dar solução a tal problema, o que é de grande relevância no caso de amostras de petróleo contendo muitos componentes co-eluídos [26].

Diversos autores identificaram e quantificaram hidrocarbonetos em amostras de solos contaminados com petróleo, mediante extração do óleo e posterior análise com GC-FID. Zubair *et al.* (2015) [27] desenvolveram, otimizaram, validaram e aplicaram uma metodologia rápida com GC-FID para

determinar hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) em uma amostra de solo contaminado, demonstrando que, através da análise multivariada dos dados, pode ser obtida a separação de todos os hidrocarbonetos, assim como a quantificação das frações possíveis de analisar por GC desde C₆ até C₅₀.

Jeon *et al.* (2017) [28] desenvolveram uma nova metodologia para identificar produtos do petróleo presentes em solos contaminados, cuja característica principal é a presença de uma mistura complexa não resolvida (UCM) no perfil cromatográfico (Figura 7). Esse tipo de cromatograma pode ser observado em solos contaminados com petróleo ou alguns dos seus derivados com bastante influência das condições ambientais que promoveram a biodegradação dos compostos do petróleo, assim como a formação da UCM nos dados de GC. O manejo dos dados é baseado no ajuste da UCM na função *Gaussiana*, para assim obter seu valor de tempo e largura máxima. Tal metodologia proposta resolveu com êxito a identificação dos compostos do petróleo no solo após a exposição às condições ambientais.

Figura 7. Mistura complexa não resolvida (UCM). **Fonte:** Eiserbeck *et al.* (2012) [24].



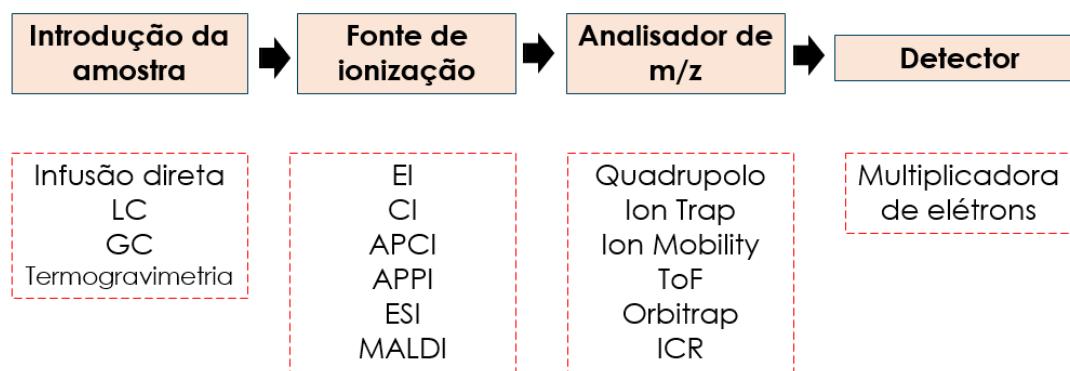
1.6 Espectrometria de massas de ultra-alta resolução (UHRMS)

A espectrometria de massas (MS) é uma técnica que tem sido utilizada na indústria do petróleo por muito tempo para caracterizar e identificar compostos de alta massa molecular. Contudo, esta técnica tornou-se fundamental para a caracterização do petróleo em nível molecular. O sucesso da técnica no contexto científico é devido às suas vantagens, como a necessidade de uma quantidade mínima de amostra, a capacidade de

identificar moléculas orgânicas, e o fato de fornecer informação qualitativa e quantitativa dos componentes de uma mistura complexa [29].

A Figura 8 ilustra um esquema de um espectrômetro de massas, destacando as diversas fontes de ionização e analisadores de massas para os espectrômetros de massas de alta resolução. A introdução da amostra no espectrômetro pode ser feita de maneira direta ou com prévia separação mediante GC ou cromatografia líquida (LC). As diferentes fontes de ionização como *electrospray*, *atmospheric-pressure photoionization*, *atmospheric-pressure chemical ionization* e *electron ionization*, possibilita a ionização de moléculas com diferentes estruturas, massas e funcionalidade, por conseguinte, o analisador desempenha o papel de separar os íons gerados em função da relação massa/carga (m/z), podendo-se determinar a exatidão da massa. Por fim, o detector converte a corrente de íons em forma de um espectro de massas. No caso dos espectrômetros de massas com analisadores FT-Orbitrap™ e de ressonância ciclotrônica de íons (FT-ICR), dentro do próprio analisador ocorre a detecção [30]. Atualmente o FT-ICR é o equipamento com maior poder de resolução de massas ($FWHM=m/\Delta m$) chegando a 1.300.000 para a massa de 400 Da, assim como a exatidão que varia de 30 a 500 ppb [30].

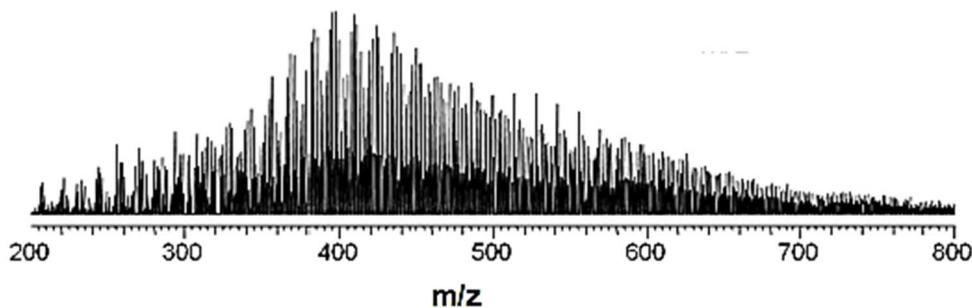
Figura 8. Diagrama de um espectrômetro de massas. Adaptado de Hsu (2011) [30].



1.6.1 Ionização por electrospray (ESI)

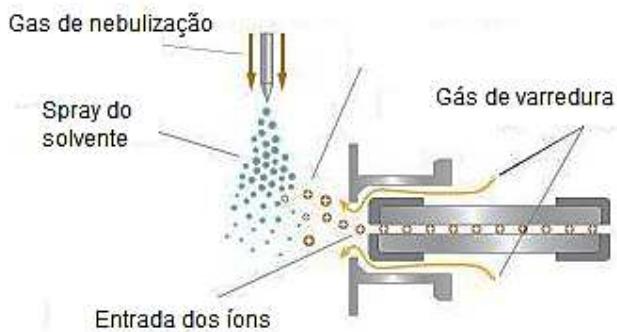
A eletronebulização ou electrospray (ESI) é uma técnica capaz de produzir íons inteiros de moléculas complexas em solução, à pressão atmosférica. É considerado um método de ionização branda por não quebrar moléculas grandes e polares como proteínas, nucleotídeos ou moléculas de misturas complexas como o petróleo, além de apresentar estabilidade e consequentemente reproducibilidade. Os espectros obtidos por ESI (Figura 9) são sequências de íons cujos componentes podem ilustrar um único íon de um composto ou íons de uma molécula complexa carregada múltiplas vezes [31,32].

Figura 9. Espectro obtido por ESI(-) e FTICR de uma amostra de petróleo.
Fonte: Vaz *et al.* (2013)[33].



No processo de ionização por ESI (Figura 10), a amostra é pulverizada desde uma região de um campo elétrico forte até a ponta de uma capilar metálico com voltagens de aproximadamente 4,5 kV. As gotas com cargas positivas e/ou negativas são atraídas eletrostaticamente, sendo o solvente evaporado com a ajuda de um fluxo de gás de dessolvatação (geralmente N₂), até diminuírem de tamanho e aumentar a repulsão dos íons dentro das gotas, para assim, os íons começarem a serem expulsos e direcionados até o analisador de massas [34].

Figura 10. Esquema da fonte de ionização *Electrospray* (ESI). Adaptado de <https://www.particlesciences.com>.



As transformações químicas que ocorrem nas moléculas são: oxidação/redução, protonação/desprotonação e formação de adutos com cátions de metais como Na^+ , K^+ ; além de ânions como o Cl^- . Principalmente os íons moleculares detectados pelos analisadores estão presentes na forma protonada $[\text{M}+\text{H}]^+$, desprotonada $[\text{M}-\text{H}]^-$ e adutos como $[\text{M}+\text{Na}]^+$ [31,35].

1.6.2 Analisador Orbitrap

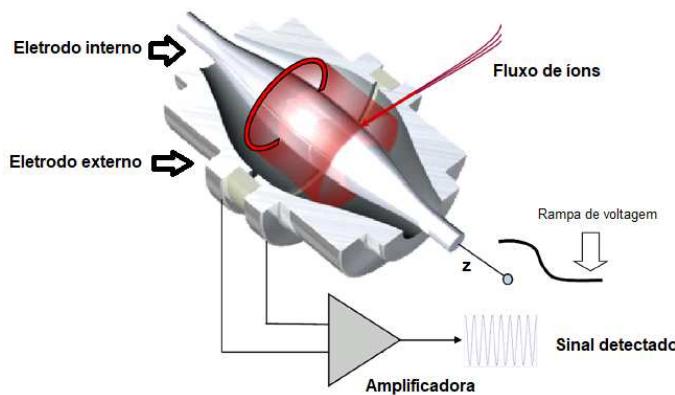
O Orbitrap é um analisador de razão massa/carga (m/z) que emprega o aprisionamento de um pacote de íons em um campo eletrostático onde a estabilidade do íon é alcançada devido a órbita dos íons em torno de um eletrodo axial. Esse pacote de íons orbita executando oscilações harmônicas ao longo do eletrodo com frequência proporcional à massa/carga do íon analisado. Por sua vez, o Orbitrap é um analisador de massas que apresenta vantagens em relação ao FT-ICR por ser mais simples e compacto, ter alta exatidão, alta precisão e um limite de massas superior, também oferecendo alta resolução, de até 1.000.000 em m/z 200 [36,37].

O Orbitrap (Figura 11) é composto por um eletrodo externo com forma de barril e um eletrodo central ao longo do eixo z. O eletrodo central mantém uma corrente fixa. O princípio da análise no Orbitrap é o tempo onde os íons são confinados eletrostaticamente ao eletrodo central empregando a corrente direta nele [38]. A frequência ω das oscilações harmônicas no eixo z vai depender da razão m/z do íon e da constante instrumental k descrita na Equação 2:

Equação 2

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m/z}}$$

Figura 11. Esquema analisador Orbitrap. **Fonte:** Zubarev, R.A.; Makarov, A (2013) [38].



1.6.3 Estudos de petroleômica usando UHRMS e ESI

Vanini *et al.* (2018) [39] conseguiram, através de FT-ICR, realizar a identificação de um número elevado de compostos em 20 amostras de petróleo, sem a necessidade de fazer um fracionamento prévio, além de identificar com a fonte de ionização ESI(-) compostos polares que contém heteroátomos das classes: N₂, O₃, O₂, NO₂, N, O, entre outros. Esta técnica espectrométrica permitiu identificar quase 28.000 compostos por cada amostra, sendo os resultados valiosos para a indústria do petróleo no estudo preliminar de óleos de uma nova bacia.

No estudo feito por Huba *et al.* (2016) [40], foram avaliadas a eficiência da foto-ionização à pressão atmosférica (APPI), ionização química a pressão atmosférica (APCI) e ionização por electrospray (ESI) com o instrumento Q-Exactive com analisador Orbitrap, onde foi demonstrado que a APPI oferece melhores resultados relacionados à maior variedade de compostos, embora a

ESI e a APCI ionizaram mais classes de compostos, especialmente os com heteroátomos. Contudo, os autores destacam a viabilidade da UHRMS nos estudos abrangentes da composição química do petróleo.

Por sua vez, Wang *et al.* (2010) [41] caracterizaram compostos polares de um óleo residual em solo contaminado por FT-ICR, e as mudanças nos compostos polares com os heteroátomos N, S e O, após a bio-estimulação e a ozonização do solo contaminado. Os autores constataram que as espécies N₁ e O₁ foram degradadas seletivamente, assim como as espécies com alto índice de insaturações e poucos carbonos na estrutura, sendo as informações moleculares dos compostos polares estudados obtidas por UHRMS, de grande importância na escolha do método de remediação de solos contaminados com petróleo.

1.7 Método de fracionamento SARA

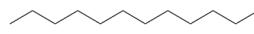
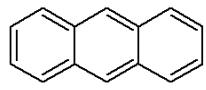
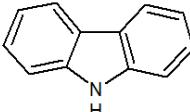
Devido à natureza complexa do petróleo, foram estabelecidos métodos para expressar a composição deste produto. Os mais importantes são: PONA (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos), PNA (parafinas, naftênicos, e aromáticos), PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) e SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) [10].

O método de fracionamento SARA é uma técnica cromatográfica de coluna aberta utilizada para separar os componentes do petróleo cru em frações menores (Tabela 2) pela solubilidade destes em alguns solventes orgânicos. Para a separação SARA, inicialmente, deve ser removido o conteúdo de compostos voláteis, para depois o óleo ser tratado em um solvente orgânico apolar, como *n*-pentano ou *n*-heptano, visando precipitar os asfaltenos. O líquido restante contém frações de saturados, aromáticos e resinas, comumente conhecido como maltenos.

Após um processo de evaporação do solvente, os maltenos são fracionados em uma coluna cromatográfica aberta, sendo a sílica (SiO₂) a fase estacionária e os solventes com distintas polaridades a fase móvel. Os saturados são eluídos com um solvente orgânico apolar, como *n*-pentano ou *n*-

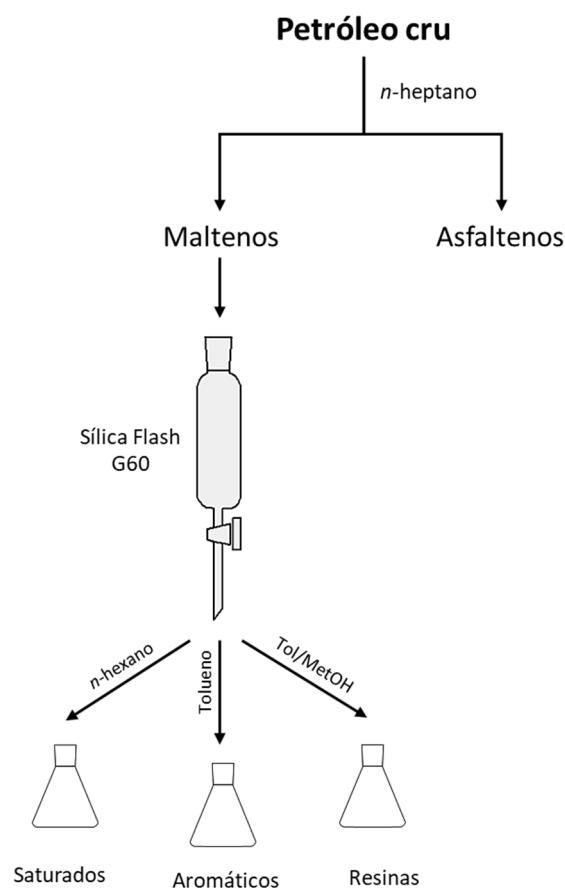
hexano, para depois serem coletados e evaporar o excesso de solvente. A fração dos aromáticos é eluída com tolueno, e a fração das resinas é separada com uma mistura 90/10 (v/v) de tolueno/metanol (Figura 12). Todas as frações são expressas em frações mássicas *m/m* [42].

Tabela 2. Conteúdo das frações SARA e exemplos de compostos específicos.
Fonte: Fingas (2015) [13].

Frações	Classe química	Nome comum	Descrição	Exemplo
	Alcanos	Parafinas	Dodecano	 C ₁₂ H ₂₆
Saturados	Ciclo- alcanos	Naftenos	Ciclohexano	
	Ceras		C ₁₈ – C ₈₀	
Aromáticos	BTX		benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos	Benzeno 
	HPA's		Antraceno	
Resinas	Majoritariamente compostos polares que contém N, S e O ou metais		Carbazol	
Asfaltenos	Compostos de alta massa molecular que contém anéis aromáticos condensados e heteroátomos.			

O fracionamento do petróleo usando o método SARA permite fazer estudos específicos em cada uma das frações separadas, assim como é possível avaliar a estabilidade de um óleo baseado nas proporções de cada fração [43].

Figura 12. Fracionamento SARA em coluna aberta.



2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Realizar uma avaliação temporal da variação na composição química das frações SARA do petróleo em nível molecular com diferentes graus API expostos a processos de simulação de um derrame em solo e areia.

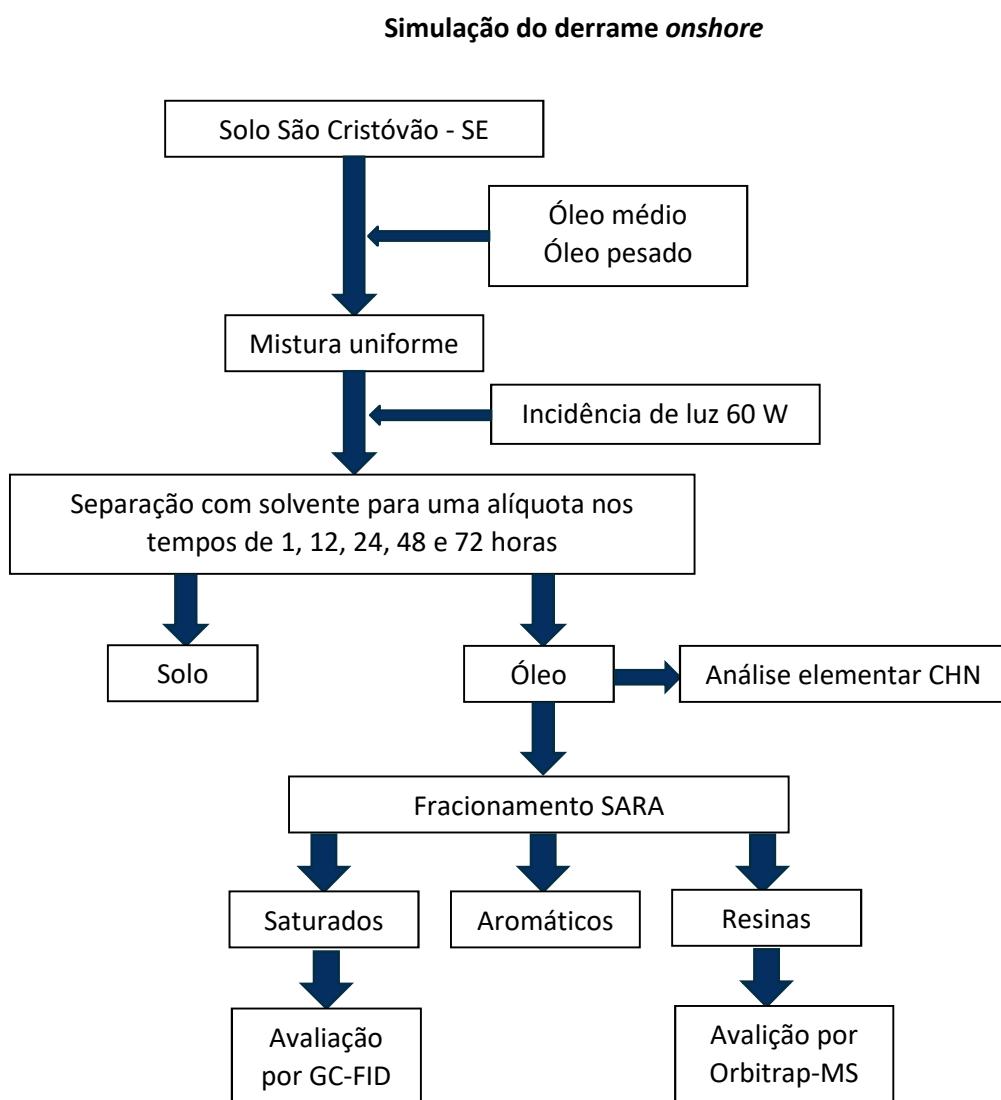
2.2 Objetivos Específicos

- Otimizar o método de extração do óleo do solo e areia empregando diferentes métodos e solventes;
- Separar e quantificar gravimetricamente as frações SARA do petróleo após a simulação de um derrame em solo e areia;
- Estudar e quantificar o comportamento da fração dos hidrocarbonetos saturados em solo e areia ao longo do tempo por GC-FID;
- Avaliar as transformações dos compostos polares de petróleo devido à interação com solo e areia em função do tempo por Orbitrap-MS.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia proposta neste trabalho pode ser dividida em duas fases: 1) Desenvolvimento do experimento para a simulação de derrame na areia e no solo e, 2) Fracionamento dos óleos recuperados e posterior análise de cada uma das frações. Visando reproduzir a maior quantidade de variáveis envolvidas em um derrame de óleo nos ambientes terrestres, foi proposto simular um derrame do tipo *onshore* (diretamente no solo) e outro do tipo *offshore* (derrame inicial no mar e posterior contato com areia da praia) com dois óleos, em experimentos separados. O Diagrama 1 estabelece de modo geral a sequência de processos envolvidos na simulação do derrame do tipo *onshore*.

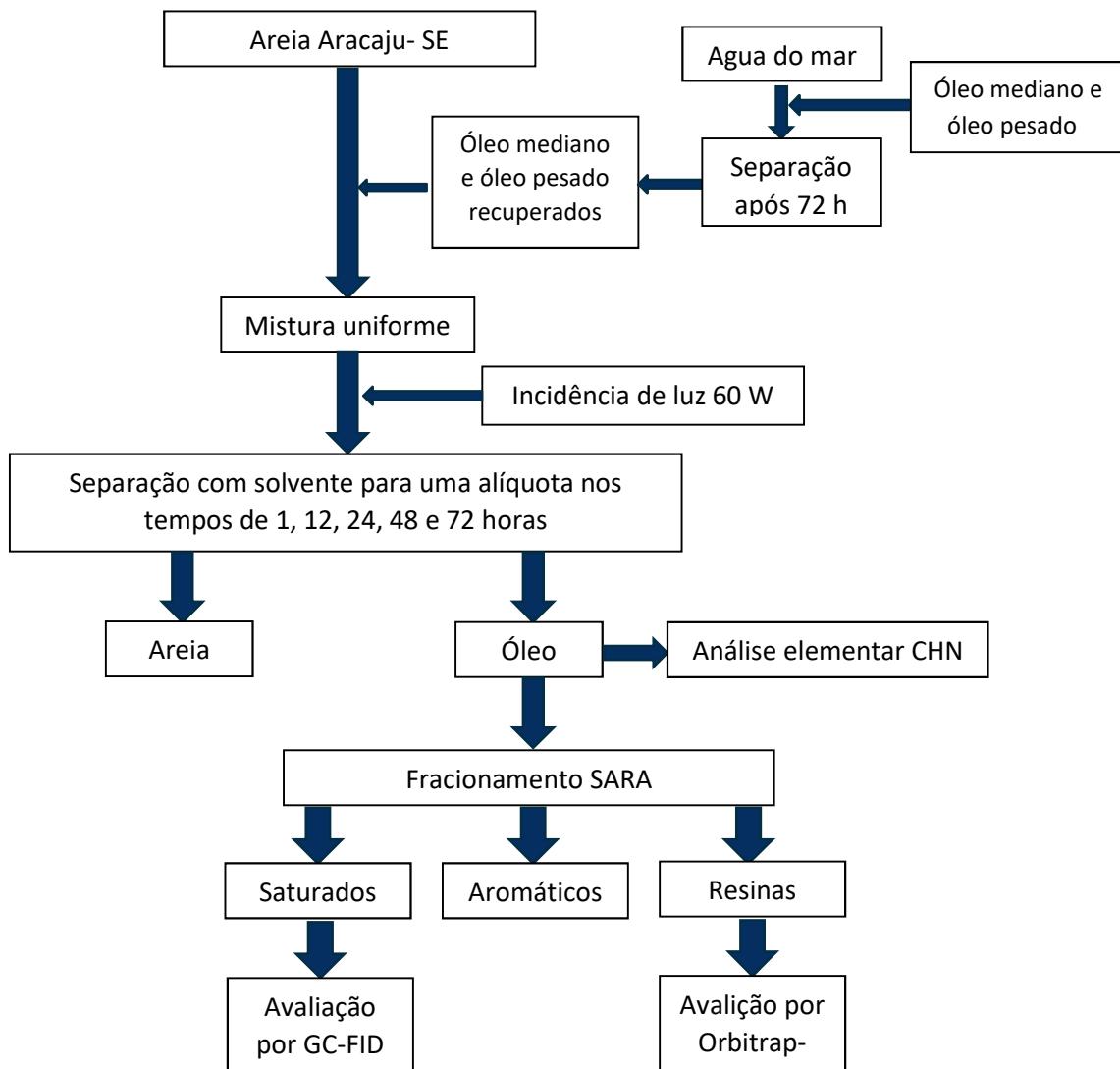
Diagrama 1. Metodologia usada na simulação do derrame onshore.



Para realizar a simulação do derrame *offshore*, em experimentos diferentes, os óleos leve e pesado foram inicialmente misturados com água do mar por um período de 72 horas, logo foram separados e misturados com areia da praia de Atalaia em Aracaju-SE, e submetidos nas mesmas condições do experimento realizado para um derrame *onshore*, o Diagrama 2 ilustra os passos envolvidos nesta simulação.

Diagrama 2. Metodologia usada na simulação do derrame *offshore*.

Simulação do derrame *offshore*



3.1 Características do petróleo e do solo usados no estudo

3.1.1 Petróleo

Os petróleos crus usados para simular os derrames em solo e areia, foram fornecidos pela Petrobras, da Unidade Operacional Sergipe-Alagoas. As densidades e gravidades API estão na Tabela 3. Visando simular os derrames do petróleo *offshore* foram coletadas duas amostras dos mesmos óleos após a interação com água do mar em um intervalo de 72 horas, e logo foram submetidos a interagir com areia.

Tabela 3. Caracterização físico-química do óleo proveniente da UOSEAL 01.

Amostra	°API	Densidade (g cm ⁻³)
UOSEAL-01	27,0	0,887
AM0453	20,9	0,927

3.1.2 Solo e areia

O solo estudado pertence à região rural do município de São Cristóvão, Sergipe – Brasil ($10^{\circ}55'28.9"S$ $37^{\circ}12'00.7"W$). A caracterização físico-química do mesmo é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Caracterização físico-química do solo da região rural de São Cristóvão, Sergipe.

Parâmetro	Unidade	Valor	Método/Técnica
MO	g dm ⁻³	7,43	
pH em água	-	5,05	Potenciométrico
Umidade	%	0,50	Gravimétrico
Granulometria - Areia	%	59,22	Granulométrico
Granulometria - Argila	%	17,55	Granulométrico
Granulometria - Silte	%	23,23	Granulométrico
MO: Matéria orgânica;			

A areia para o estudo foi coletada na praia da Atalaia em Aracaju, Sergipe – Brasil ($10^{\circ}59'22.1"S$ $37^{\circ}02'47.6"W$). Os sedimentos foram classificados como areia fina (de 32 a 52%) e areia média (de 32% a 53%), a composição predominantemente é quartzosa [44]. O teor de umidade foi de 0,03%.

3.2 Simulação do derrame e extração dos óleos

A simulação do derrame em solo foi realizada com a proporção mássica 40:1 de solo:óleo. Em experimentos separados, foram medidos 100 g do solo em dois bêqueres de 250 mL, imediatamente foram adicionados 2,5 g dos óleos UOSEAL01 e do óleo AM0453, foram misturados até obter uniformidade na textura e na cor das misturas para logo as misturas serem transferidas em duas placas de petri. Os experimentos foram feitos com incidência direta de luz de uma lâmpada de filamento de tungstênio de 60 W durante ciclos de 12 horas por 3 dias. Alíquotas de 5 g foram retiradas dos sistemas nos tempos 1, 12, 24, 48 e 72 h.

Com o objetivo de estabelecer o melhor rendimento na extração do óleo foram testadas duas metodologias: 1) para cada alíquota de solo/areia, os óleos foram extraídos inicialmente com 30 mL de *n*-hexano/diclorometano/metanol (7:2:1) em uma coluna de 1,5 cm de diâmetro e, 2) cada alíquota de solo/areia foram misturadas com 30 mL de *n*-hexano/diclorometano/metanol (7:2:1) e submetidas a ultrassom por 15 minutos, logo as misturas foram centrifugadas por 5 minutos a 2500 rpm. Os extratos foram coletados em balões de 50 mL de massa conhecidas, e concentrados mediante pressão reduzida em rotavaporador, sendo quantificada gravimetricamente a recuperação para cada método, para depois os óleos recuperados serem armazenados para o fracionamento SARA.

3.3 Análise elementar dos óleos recuperados

A análise elementar das amostras foi realizada em um CHN628 da LECO e os resultados foram tratados no Software CHN628 versão 1.30. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%) com a temperatura do forno primário em 950 °C e do *Afterburner* em 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para uma melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) usando um range de massa entre 10 – 200 mg. As amostram foram analisadas pesando-se aproximadamente 50 mg em uma folha de estranho.

3.4 Fracionamento SARA em microcoluna

Para o fracionamento SARA em microcoluna foi usada e adaptada a metodologia estabelecida por Silva (2016) [45], sem realizar a separação dos asfaltenos com *n*-heptano. Cerca de 10 mg do óleo foram dissolvidas em *n*-hexano (1 mL) e a mistura foi transferida para a parte superior da coluna cromatográfica de 20 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro. A coluna foi previamente preenchida com 500 mg de sílica *flash* G60 pulverizada, peneirada a 115 *mesh* e posteriormente ativada a 400 °C durante 4 horas em uma mufla e desativada com a adição de 5% (*m/m*) de água destilada, sendo empacotada a sílica com ajuda de *n*-hexano. Para coletar as frações de saturados, aromáticos e resinas, foram utilizados 3 mL de *n*-hexano, 2 mL *n*-hexano/diclorometano (70/30) e 2 mL tolueno/metanol (50/50) respectivamente. As frações foram eluídas com ajuda de N₂ com fluxo de 3 mL min⁻¹ e coletadas em balões volumétricos de 5 mL previamente tarados. O excesso de solvente foi evaporado com um fluxo leve de N₂ e as massas dos balões foram medidas novamente.

3.5 Avaliação da fração dos saturados por GC-FID

O equipamento empregado para as análises cromatográficas por GC-FID foi um GCxGC-FID LECO/Agilent 7890A, operando em modo monodimensional. A aquisição e o processamento dos dados foram realizados com o software ChromaTOF 4.34. Todas as frações dos saturados coletadas conforme o item 3.4 foram aferidas para uma concentração de 5 mg mL⁻¹ com *n*-hexano. O desenvolvimento das análises seguiu as condições da Tabela 5.

Tabela 5. Condições cromatográficas para as análises dos saturados

Coluna	HP-5 (30 m x 0,32 mm d.i., 0,25 µm)
Forno primário	70 °C (1 min); 20 °C min ⁻¹ a 170 °C (0 min); 2 °C min ⁻¹ a 300 °C (10 min)
Forno secundário	80 °C (1 min); 20 °C min ⁻¹ a 180 °C (0 min); 2 °C min ⁻¹ a 300 °C (15 min)
Temperatura do injetor	290 °C
Temperatura do detector	300 °C
Modo de injeção	<i>Split</i> (1:10)
Gás de arrastre	Hidrogênio
Fluxo gás de arrastre	1,0 mL min ⁻¹

Volume de injeção	1 µL
Tempo de análise	81 minutos

3.6 Avaliação da fração das resinas por Orbitrap-MS e ESI

3.6.1 Avaliação da fração das resinas usando ESI(±) Orbitrap Q-Exactive

As resinas obtidas conforme o item 3.4 foram analisadas por espectrometria de massas de alta resolução com transformada de *Fourier* com ionização por ESI nos modos positivo e negativo (ESI(±)-FTMS). As análises foram realizadas dissolvendo as resinas sucessivamente em tolueno até atingir uma concentração de 600 µg mL⁻¹, para logo ser dissolvida em metanol até atingir uma concentração final de 125 µg mL⁻¹. Os dados obtidos por ESI-FT-MS foram coletados em um espectrômetro de massas Q Exactive (Thermo Scientific, Bremen, Germany) com as seguintes condições: voltagens de capilaridade em +3,5 e -3,8 kV, nível do S-/lens em 50 e temperatura do capilar em 300 °C. Nitrogênio foi usado como gás de nebulização. A aquisição foi operada no modo *full scan* com uma resolução de 140.000 *FWHM* em *m/z* 200 ao longo do intervalo *m/z* de 100-1000 Da, usando o software Xcalibur 3.0 e um total de 100 scans foram acumulados em cada corrida. O espectro de massas final, para cada amostra, foi obtido da subtração do espectro de massas do branco. A identificação dos íons foi realizada pela correspondência dos valores de *m/z* experimental obtidos por ESI(±)-FT-MS com *m/z* teórico de uma biblioteca de compostos usando o software PetroMS. A atribuição da fórmula molecular foi considerada quando o erro da massa entre o *m/z* experimental e o *m/z* teórico foi menor que 3 ppm.

3.6.2 Avaliação da fração das resinas usando ESI(±) Orbitrap Exactive

Plus

As análises das frações resinóicas do óleo UOSEAL-01 (modo negativo) e do óleo AM-0453 análise foram realizadas em um Orbitrap Exactive HCD Plus da Thermo Scientific (Bremen, Germany), por infusão direta através de uma seringa de 500 µL (Thermo Scientific, NJ, EUA) a um fluxo de 30 µL min⁻¹.

A fonte de ionização utilizada foi o Electrospray Aquecido (HESI). As condições de análise para modo positivo foram: voltagem na fonte de 35 eV, voltagem do spray de +4,0 kV, aquecimento da região de vaporização a 30 °C, temperatura capilar de 350°C, *sheath gas* e gás auxiliar a 3 e 35 psi, respectivamente. Para o modo negativo, as condições foram: voltagem do spray de -3,5 kV, aquecimento da região de vaporização a 30 °C, temperatura capilar de 350 °C, *sheath gas* e gás auxiliar a 3 e 35 psi, respectivamente. A identificação dos íons foi conseguida comparando-se os valores de *m/z* obtidos por ESI(±)-FTMS com uma biblioteca de compostos usando o software PetroMS. A atribuição da fórmula molecular foi considerada quando o erro da massa entre o *m/z* experimental e o *m/z* teórico foi menor que 3 ppm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo de obter a maior recuperação de óleo no processo de extração dos ambientes onde foram simulados os derrames (solo e areia), foi realizada uma avaliação de solventes e misturas empregada por diversos autores. Alguns autores demonstraram que a mistura de *n*-hexano/acetona na proporção 3:1 é efetiva para remover a maior quantidade de óleo em um solo contaminado [46]. Zubair *et al.* (2015) [27] empregaram uma mistura de *n*-hexano/diclorometano 1:1 para extrair a maior quantidade de hidrocarbonetos na amostra de solo e validar um método cromatográfico, contudo, neste trabalho foram avaliados 4 solventes e misturas de solventes: tolueno, tolueno/metanol (1:1), *n*-hexano/diclorometano (3:1) e *n*-hexano/diclorometano/metanol (7:2:1). Os resultados observados (Tabela 6) demonstraram que a mistura de *n*-hexano/diclorometano/metanol obteve o maior rendimento na recuperação do óleo UOSEAL 01 após interagir com o solo.

Tabela 6. Avaliação de solventes na extração do óleo UOSEAL 01

Solvente	Tolueno	Tolueno/Metanol 1:1	Hex/DCM/MeOH 7:2:1	Hex/Acetona 3:1
Recuperação (%)	72,3±0,5	70,1±1,3	80,1±1,3	76,5±1,2

*n = 2 (95% intervalo de confiança).

Uma vez que o solvente foi selecionado, foram testadas duas metodologias para atingir uma maior recuperação. Na metodologia usada por Wang *et al.* [41] o óleo foi extraído do solo contaminado mediante ultrassom por 15 minutos, para depois, o óleo ser extraído usando a metodologia soxhlet. Neste trabalho, a amostra do solo com óleo foi submetida ao processo de ultrassom durante 15 minutos e depois foi centrifugada para retirar o solvente. Os resultados obtidos (Tabela 7) demonstraram que não houve diferença significativa nas recuperações feitas pela extração com solvente em coluna de vidro e a metodologia usando ultrassom. Ao observar a similaridade dos resultados, foi escolhida a metodologia de extração com solvente em coluna, devido à simplicidade e ao menor tempo empregado na recuperação do óleo.

Tabela 7. Recuperação do óleo UOSEAL01 usando duas técnicas de extração.

Técnica	Extração em coluna	Extração com ultrassom
Recuperação (%)	86,46	85,90

No processo de extração dos óleos UOSEAL01 e AM0453, foram observados comportamentos similares para cada um dos ambientes, sendo maior a recuperação final na areia do que no solo, para cada um dos tempos de estudo (Tabela 8). A temperatura medida nos dois ambientes sobre a influência da lâmpada foi de 27 °C, e sem a incidência da luz foi de 24 °C.

Tabela 8. Recuperação dos óleos UOSEAL 01 e AM0453 após a extração com solvente.

Recuperação (%)	Tempo (h)				
	1	12	24	48	72
UOSEAL 01	Solo	88,37	89,29	90,09	88,34
	Areia	98,44	97,43	96,16	96,01
AM 0453	Solo	87,43	86,75	85,90	86,62
	Areia	96,95	95,49	93,30	94,66

A diferença na eficiência da recuperação dos óleos nos dois ambientes pode estar relacionada com as características que o solo possui, sendo a adsorção e mobilidade das frações, especialmente asfaltenos e resinas, influenciadas pelo teor de matéria orgânica no solo ($7,43 \text{ g dm}^{-3}$). A matéria orgânica (MO) no solo, principalmente os ácidos húmicos e fúlvicos, podem gerar associação e promover a agregação dos asfaltenos, mesmo assim, características do solo como pH, temperatura e conteúdo de metais também poderiam influenciar a agregação [6,47]. A natureza do solo, além de ter influência na absorção das frações do petróleo, também é importante para obter eficiência na remediação, sendo mais efetiva a remoção dos hidrocarbonetos nos solos com teor elevado de areia [48].

4.1 Análise elementar dos óleos recuperados

A análise elementar feita nos óleos recuperados depois de interagir com os ambientes terrestres, demonstrou variações nas composições porcentuais

para os elementos carbono, nitrogênio e hidrogênio. A Tabela 9 mostra as variações que ocorreram no óleo UOSEAL 01, onde foi possível observar que não houve variações significativas nos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio quando são comparadas as condições iniciais (0 horas) e as condições finais (72 horas), porém, é possível observar que a relação H/C aumenta no óleo UOSEAL 01 extraído do solo em comparação com o óleo extraído da areia.

Segundo Azevedo *et al.* (2009) [49] a relação H/C está relacionada diretamente com a aromaticidade dos óleos, assim, quanto menor a razão H/C, maior o grau de aromaticidade de cada óleo. Associando os resultados obtidos, o óleo UOSEAL 01 diminui a sua aromaticidade conforme interage mais tempo com o solo devido a que a fração dos asfaltenos (com alta aromaticidade) [49] sofrem agregação às moléculas de MO como ácidos fúlvicos e ácidos húmicos [6], comportamento não observado no óleo extraído da areia principalmente devido à ausência de MO na areia da praia.

Tabela 9. Análise elementar do óleo UOSEAL01 recuperado

Tempo (h)	SOLO				AREIA			
	%C	%H	%N	H/C	%C	%H	%N	H/C
0	84,32	12,10	0,66	1,71	84,32	12,10	0,66	1,71
1	82,48	12,10	0,81	1,75	86,04	12,24	0,67	1,69
12	80,80	11,88	0,62	1,75	85,98	12,19	0,62	1,69
24	82,11	12,13	0,59	1,76	84,82	12,40	0,84	1,74
48	84,33	12,40	0,58	1,75	85,44	12,22	0,75	1,70
72	85,28	12,74	0,55	1,78	85,17	12,32	0,68	1,72

Tabela 10. Análise elementar do óleo AM0453 recuperado

Tempo (h)	SOLO				AREIA			
	%C	%H	%N	H/C	%C	%H	%N	H/C
0	84,93	11,81	0,77	1,66	84,93	11,81	0,77	1,66
1	86,82	12,02	0,49	1,65	82,92	12,17	0,47	1,75
12	87,32	12,29	0,56	1,68	85,53	12,29	0,46	1,71
24	87,11	12,43	0,54	1,70	85,56	12,44	0,54	1,73
48	87,17	12,55	0,53	1,71	86,45	11,87	0,43	1,63
72	86,18	12,18	0,51	1,68	85,48	12,01	0,46	1,67

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10, observa-se que o teor de carbono tem a tendência de aumento ao longo da interação do óleo AM0453 com o solo, embora a relação H/C não apresentou variações

significativas ou alguma tendência específica. Igualmente, acontece com os teores de hidrogênio, onde é possível observar um aumento ao longo do tempo de interação. Para o óleo AM0453 recuperado da areia, o comportamento é similar ao observado no óleo UOSEAL 01, onde a relação H/C não teve variações significativas.

4.2 Fracionamento SARA

4.2.1 Fracionamento SARA do óleo UOSEAL 01

A Tabela 11 apresenta os valores relativos de cada fração em cada tempo para o fracionamento SARA do óleo USOSEAL 01 extraído do solo, assim como para o óleo bruto. As medidas se apresentam como média, desvio padrão obtidos a partir da triplicata dos experimentos e nível de confiança de 95%.

Tabela 11. Fracionamento SARA para o óleo UOSEAL 01 recuperado do solo

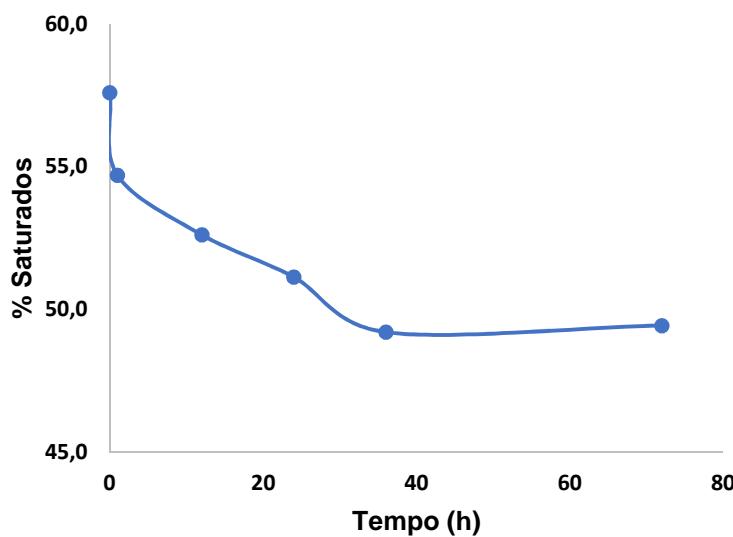
Frações* (%)	Óleo bruto	Tempo de exposição (h)				
		1	12	24	48	72
Saturados	57,6 ± 1,9	54,7 ± 7,6	52,6 ± 7,6	51,1 ± 4,8	49,2 ± 6,1	49,4 ± 6,8
Aromáticos	13,7 ± 0,7	14,0 ± 2,5	13,6 ± 2,6	13,3 ± 3,9	12,6 ± 3,1	12,8 ± 2,7
Resinas	23,5 ± 1,8	22,8 ± 5,5	22,3 ± 1,9	23,6 ± 2,1	25,8 ± 2,0	24,8 ± 2,2
Recuperação	94,8 ± 2,8	91,5 ± 9,7	88,4 ± 8,3	88,0 ± 6,6	87,6 ± 8,2	87,0 ± 8,0

*n = 3 (95% intervalo de confiança).

A diminuição da fração dos compostos saturados durante as 72 h (Figura 13) foi de 14,23%, sendo mais evidente até o tempo das 48 h, logo a concentração dos saturados permanece constante em um valor de 49% até às 72 h. O processo mais importante pode ser atribuído à evaporação dos componentes mais voláteis do petróleo estimulada pela exposição à luz artificial de 60w. A evaporação do óleo em um derrame é um processo influenciado diretamente por variáveis aleatórias como o fluxo de ar, pressão atmosférica e temperatura ambiental [50]. No estudo feito por Kotzakoulakis *et al.*, (2018) [51] foi avaliado um modelo de evaporação empírico, obtendo como resultado maior exatidão na predição da evaporação de fluidos viscosos do que fluidos com menor densidade e menor viscosidade como um óleo leve.

Sendo o óleo cru uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos aromáticos, polares e de alta massa molar, uma proporção deles fica no solo e, portanto ocorrerão diversos processos, como biodegradação, emulsificação, foto-oxidação, entre outros [13]. É necessário avaliar a fração de saturados através de cromatografia gasosa para estabelecer se a evaporação (diminuição dos compostos mais voláteis) ou a biodegradação foram os processos relevantes envolvidos na diminuição no teor de saturados [28].

Figura 13. Redução da fração dos compostos saturados em relação ao tempo.



A fração dos aromáticos não apresentou mudanças significativas quando comparada com o valor obtido em 1 h em relação a 72 h (Tabela 11), comportamento diferente ao observado por Islam *et al.* (2013) [52], onde se observou uma diminuição na quantidade relativa da fração dos aromáticos após a fotodegradação do óleo e contrário ao aumento da aromaticidade do óleo observada mediante a diminuição da relação H/C obtida pela análise elementar realizada previamente. No tempo de avaliação, a fração das resinas aparentemente não apresentou mudança significativa na análise gravimétrica (~5,5%). Diversos estudos afirmam que o teor de resinas aumenta após a biodegradação de alguns compostos e em períodos longos do tempo [53,54], sendo 72 h um tempo curto para observar mudanças consideráveis por gravimetria ou identificar compostos oxigenados produto da degradação microbiana [55].

Tomando em conta que devido a atividades como: transporte, produção e exploração de petróleo *offshore* entre outros, existe um risco elevado de sofrer um vazamento de petróleo em um ambiente marinho até o óleo atingir a costa e gerar contaminação nos ecossistemas presentes [17]. Para chegar a uma simulação mais exata do comportamento das frações de um óleo na areia, foi necessário estabelecer um período prévio de interação (72 h) do óleo com água do mar, para assim o óleo sofrer os processos de espalhamento, emulsificação, evaporação dos compostos voláteis, dissolução de compostos polares, fotodegradação, entre outros [13], antes de atingir a costa e interagir com a areia.

No fracionamento SARA realizado com o óleo UOSEAL 01 que interagiu com a areia (Tabela 12), foi observado um comportamento diferente no teor de saturados do apresentado no fracionamento do óleo do solo, não sendo evidenciada uma diminuição progressiva (Figura 14), isso considerando que os compostos mais voláteis do óleo evaporaram no período de interação previa com a água do mar.

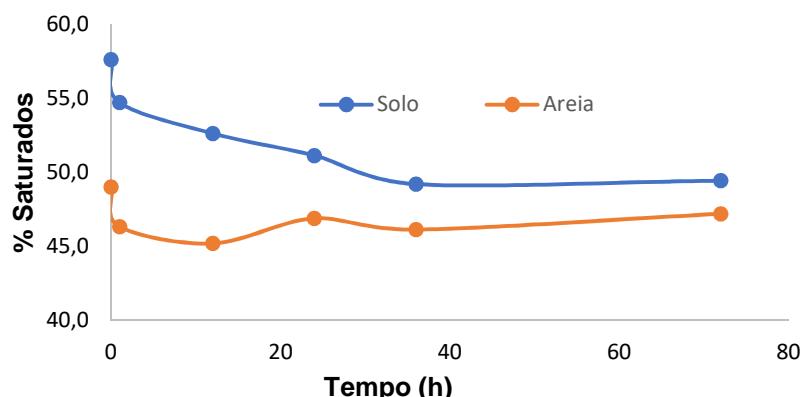
Tabela 12. Fracionamento SARA para o óleo UOSEAL 01 recuperado da areia

Frações* (%)	Óleo**	Tempo de exposição (h)				
		1	12	24	48	72
Saturados	49,0 ± 0,4	46,3 ± 3,7	45,2 ± 4,7	46,9 ± 2,6	46,1 ± 5,7	47,2 ± 2,6
Aromáticos	12,5 ± 0,2	12,8 ± 2,6	12,6 ± 3,6	9,8, ± 3,3	13,4 ± 2,2	12,3 ± 2,2
Resinas	25,1 ± 0,7	24,9 ± 0,6	23,1 ± 2,4	24,1 ± 2,3	25,0 ± 1,5	25,9 ± 0,3
Recuperação	86,6	84,0	80,9	80,8	84,5	85,4

*n = 3 (95% intervalo de confiança).

** óleo após interagir 72 h com água do mar

Figura 14. Comparação da evolução da fração dos saturados do óleo UOSEAL01 no solo e areia.



4.2.2 Fracionamento SARA do óleo AM0453

Os dados obtidos através do fracionamento SARA do óleo AM0453 em contato com solo e areia são apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13. Fracionamento SARA para o óleo AM0453 recuperado do solo

Frações* (%)	Óleo bruto	Tempo de exposição (h)				
		1	12	24	48	72
Saturados	53,0 ± 0,6	50,1 ± 1,1	48,9 ± 3,5	48,8 ± 1,4	47,1 ± 3,5	44,1 ± 2,1
Aromáticos	14,0 ± 1,6	16,5 ± 2,8	14,6 ± 3,2	16,2 ± 2,5	18,9 ± 1,8	17,5 ± 2,1
Resinas	23,1 ± 0,1	24,9 ± 2,7	26,2 ± 2,4	26,4 ± 4,2	26,7 ± 3,3	26,3 ± 0,6
Recuperação	90,1	91,5	89,6	91,4	92,7	87,9

*n = 3 (95% intervalo de confiança).

Tabela 14. Fracionamento SARA para o óleo AM0453 recuperado da areia

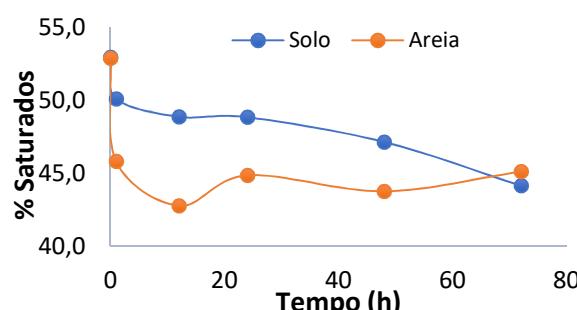
Frações* (%)	Óleo**	Tempo de exposição (h)				
		1	12	24	48	72
Saturados	52,9 ± 0,2	45,8 ± 4,2	42,8 ± 2,5	44,9 ± 1,6	43,8 ± 2,5	45,1 ± 3,8
Aromáticos	12,4 ± 0,4	13,9 ± 2,8	14,6 ± 0,9	16,8 ± 2,6	17,9 ± 1,4	14,0 ± 4,9
Resinas	23,1 ± 0,1	25,8 ± 0,8	25,9 ± 1,1	23,5 ± 0,2	27,7 ± 1,1	29,2 ± 0,1
Recuperação	88,4	85,5	83,3	85,2	89,4	88,3

*n = 3 (95% intervalo de confiança).

** óleo após interagir 72 h com água do mar

Para a fração de saturados, foi observado uma tendência de diminuição quando o óleo interagiu com o solo, comportamento similar ao observado com o óleo UOSEAL 01. Enquanto que o óleo AM0453 em contato com solo após 1 hora apresentou um decaimento percentual de 5,47%, no caso da areia, o decaimento no mesmo tempo foi de 13,4% (Figura 15), sendo tomado como referência o óleo AM0453 que interagiu previamente com água do mar durante 72 horas e sob exposição à luz artificial e fluxo de ar.

Figura 15. Comparação da evolução da fração dos saturados do óleo AM0453 no solo e areia.



Pode-se observar um comportamento sinusoidal nas porcentagens relativas das frações de saturados ao longo do experimento com areia, comportamento já observado no óleo UOSEAL 01. Porém, não existe uma diferença significativa com o teor de saturados do óleo AM0453 tomado como referência (52,9%), e o teor de saturados do óleo bruto (53%), sendo que o óleo que foi usado no experimento com areia já sofreu processos de evaporação, emulsificação, foto-oxidação, entre outros [13]. Sendo assim, é necessário avaliar a fração de saturados por cromatografia gasosa e determinar se houve perda de compostos voláteis no processo de interação do óleo AM0453 com o mar.

Para os dois ambientes, a fração de aromáticos aumentou levemente sua concentração relativa, comportamento distinto ao observar o aumento da relação H/C obtida por análise elementar, sendo os asfaltenos os compostos que influenciam altamente na aromaticidade de um óleo [49]. A espectrometria de massas de alta resolução usando como fonte de ionização APPI, é uma alternativa efetiva para poder avaliar as mudanças moleculares que possam ter acontecido na fração de aromáticos [40,56,57] ao longo da interação com solo e areia nos estágios iniciais.

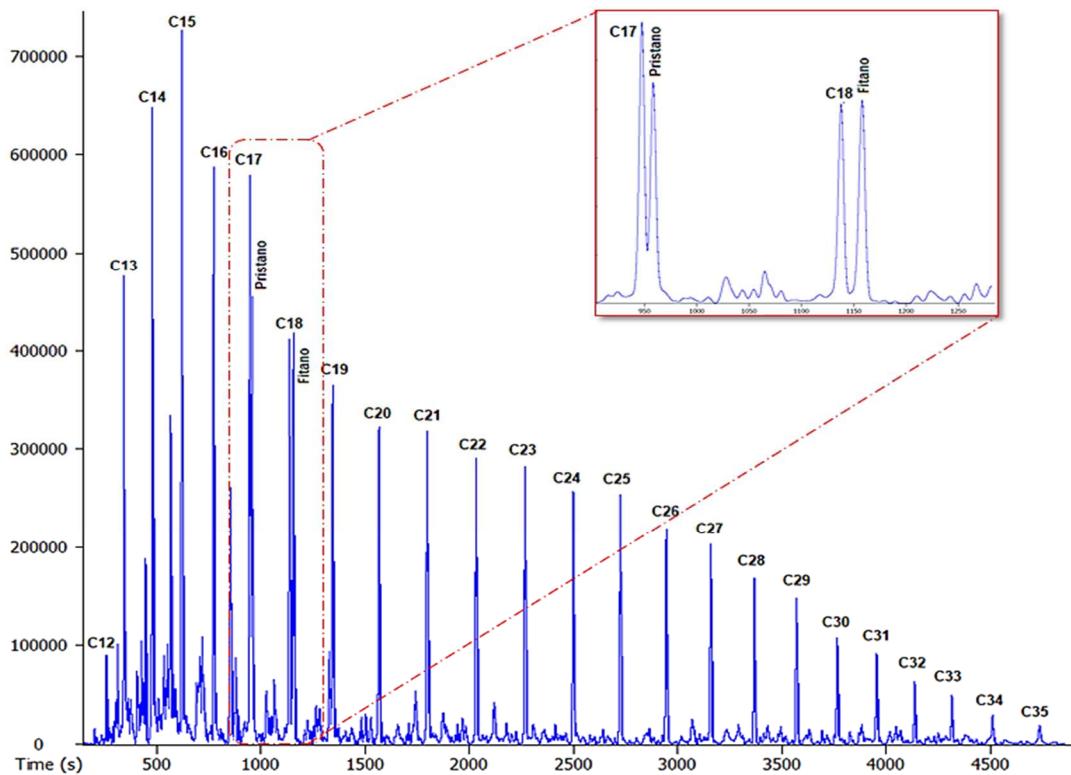
Ao longo do experimento, foi observado o aumento relativo na concentração de resinas para os dois ambientes, destacando um maior aumento nas resinas do óleo que interagiu 72 horas com a areia. Vários estudos afirmam que a biodegradação dos hidrocarbonetos e como consequência, a produção de compostos oxigenados, ocorrem em estágios avançados de interação entre um óleo e o solo [1], e também, depois de aplicar diferentes métodos de remediação [41]. Sendo assim, o aumento da fração de resinas não pode ser interpretado como um aumento absoluto, a diminuição constante na fração de saturados faz que a concentração de resinas aumente, porém, a fração resinóica pode ser avaliada de maneira molecular através da espectrometria de massas de alta resolução usando ESI como fonte de ionização, e assim, determinar se houve variações significativas nos compostos oxigenados.

4.3 Avaliação dos compostos saturados através de cromatografia gasosa com detector de chama (GC-FID)

4.3.1 Avaliação dos compostos saturados do óleo UOSEAL 01

Através da avaliação por GC-FID da fração dos saturados do óleo bruto UOSEAL01, conseguiu-se o perfil cromatográfico do óleo (Figura 16), além de identificar os biomarcadores isoprenóides, pristano e fitano, os quais são localizados junto aos *n*-alcanos *n*-C₁₇ e *n*-C₁₈, respectivamente, e permite identificar cada um dos *n*-alcanos da série homóloga [11]. O cromatograma do óleo apresentou o perfil característico de um óleo leve, parafínico e de baixa massa molecular. Pode-se observar a distribuição da série homóloga dos *n*-alcanos desde *n*-C₁₂ até *n*-C₃₅ [17].

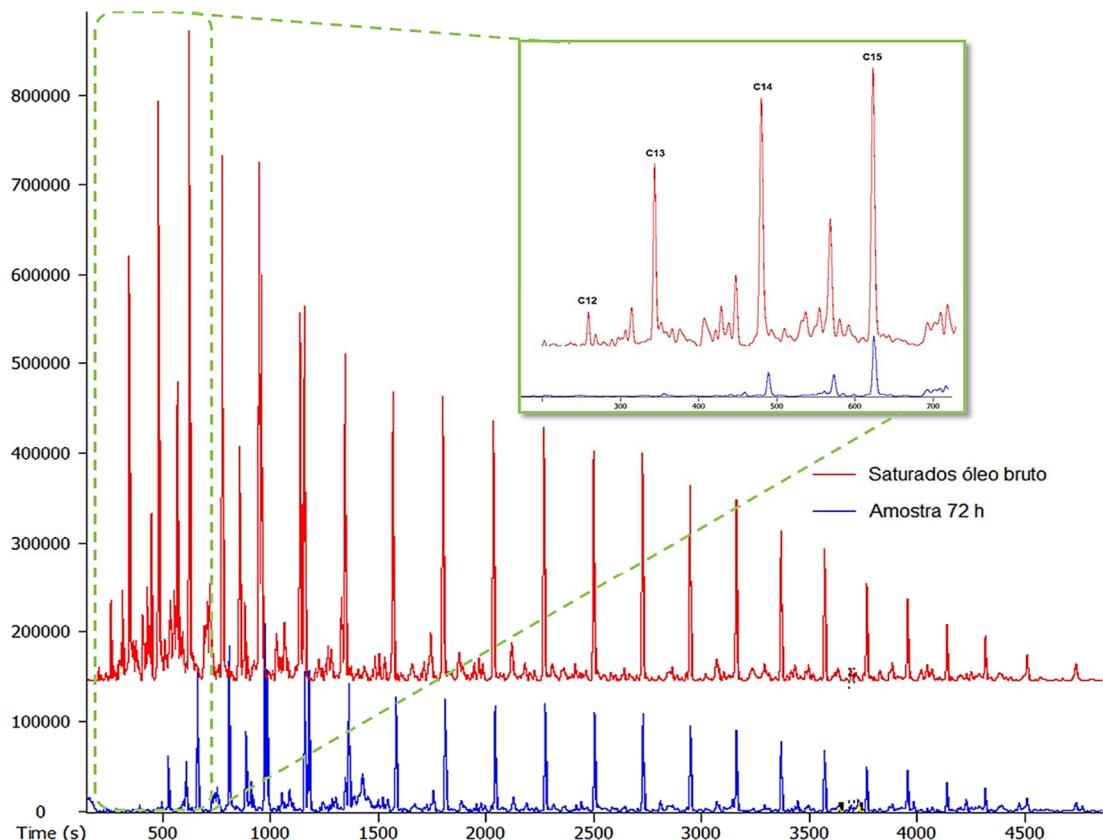
Figura 16. Perfil cromatográfico dos compostos saturados do óleo UOSEAL 01.



Comparando-se os perfis do óleo bruto UOSEAL 01 com a amostra obtida do solo após 72 h em relação aos hidrocarbonetos saturados, foram observadas mudanças no perfil cromatográfico, no que se refere à perda total

dos compostos $n\text{-C}_{12}$ e $n\text{-C}_{13}$, assim como a diminuição considerável na intensidade dos n -alcanos $n\text{-C}_{14}$ e C_{15} (Figura 17), sendo característica do processo de evaporação dos hidrocarbonetos [27,54], mas não houve presença ou aumento da UCM que evidenciaria a co-eluição dos hidrocarbonetos no cromatograma (ver Apêndice II), isso devido a uma interação prolongada do óleo com o solo [28] e à presença dos produtos da biodegradação dos n -alcanos depois de terem sido convertidos em compostos mais complexos e de difícil separação por GC convencional [58].

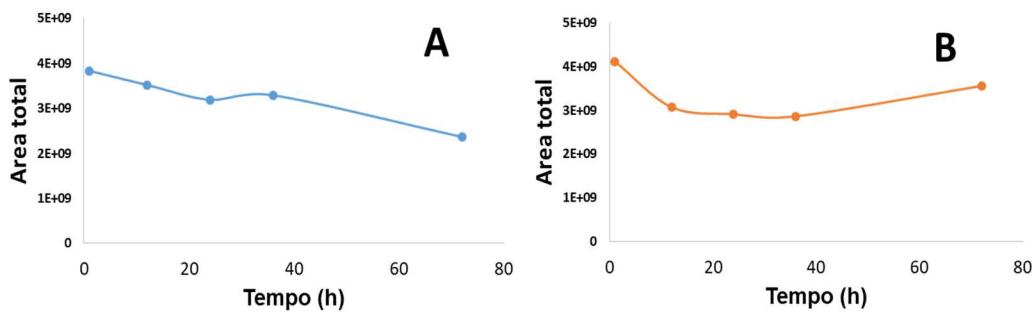
Figura 17. Evolução da fração dos saturados em relação ao tempo nas amostras de óleo bruto e no óleo recuperado.



Além de fazer uma avaliação visual das variações dos n -alcanos do óleo UOSEAL 01, é possível determinar a diminuição da concentração dos hidrocarbonetos em termos de área total, assim como estabelecer a variação individual de cada composto. A Figura 18 estabelece a área total dos n -alcanos ($n\text{-C}_{12}$ - $n\text{-C}_{35}$) para cada amostra, tanto para o óleo UOSEAL 01 coletado do

solo (A) como para o que vem da areia (B). Pode-se observar a diminuição na área total da série homóloga, tendência similar à observada pelo método gravimétrico (Figura 14) assim como para os saturados da amostra extraída da areia, que não apresentou um comportamento definido e os valores oscilaram.

Figura 18. Área total dos *n*-alcanos do óleo para as amostras de óleo UOSEAL 01 extraídas de: (A) Solo, (B) Areia.



A diminuição percentual dos teores de cada um dos *n*-alcanos, após 72 h, é mais pronunciada nos saturados da areia (Tabela 15), mostrando correlação devido à exposição desse óleo em dois ambientes diferentes (mar e areia), onde inicialmente, a superfície do óleo esteve mais exposta a fatores como fluxo do ar, dissolução de compostos polares na água, emulsificação, foto-oxidação, biodegradação, entre outros [17]. Tomando como referência a área dos saturados do óleo bruto UOSEAL 01, compostos como *n*-C₁₂ e *n*-C₁₃ evaporaram completamente nos dois ambientes, mas pode-se observar maior efeito da evaporação nos compostos *n*-C₁₄ até *n*-C₁₆ no caso do óleo que interagiu com a areia, isso pode ser devido à oclusão desses hidrocarbonetos no solo [59,60].

Tabela 15. Diminuição percentual dos *n*-alcanos nos dois ambientes.

<i>n</i> -alcano	Perda (%)				
	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆
Solo	100,0	100,0	75,0	55,7	49,9
Areia	100,0	100,0	93,9	69,6	44,2

Além de avaliar individualmente o comportamento específico dos hidrocarbonetos através do processo de evaporação, os biomarcadores isoprenóides, pristano e fitano indicam também a fonte e o ambiente

deposicional de um óleo bem como fornecem informações referentes aos processos de evaporação e biodegradação [61]. As razões *n*-C₁₇/pristano e *n*-C₁₈/fitano (Tabela 16) permaneceram constantes no processo de evaporação, mas os seus valores têm a tendência de diminuir consideravelmente em óleos altamente degradados [13], devido à resistência dos isoprenoides à biodegradação [62].

Tabela 16. Razão de *n*-alcanos/isoprenoides para o óleo UOSEAL 01

Razão	Ambiente	Óleo bruto	Tempo (h)				
			1	12	24	48	72
<i>n</i> -C ₁₇ /pristano	Solo	1,2	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1
	Areia	1,2	1,2	1,3	1,2	1,2	1,1
<i>n</i> -C ₁₈ /fitano	Solo	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	Areia	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0

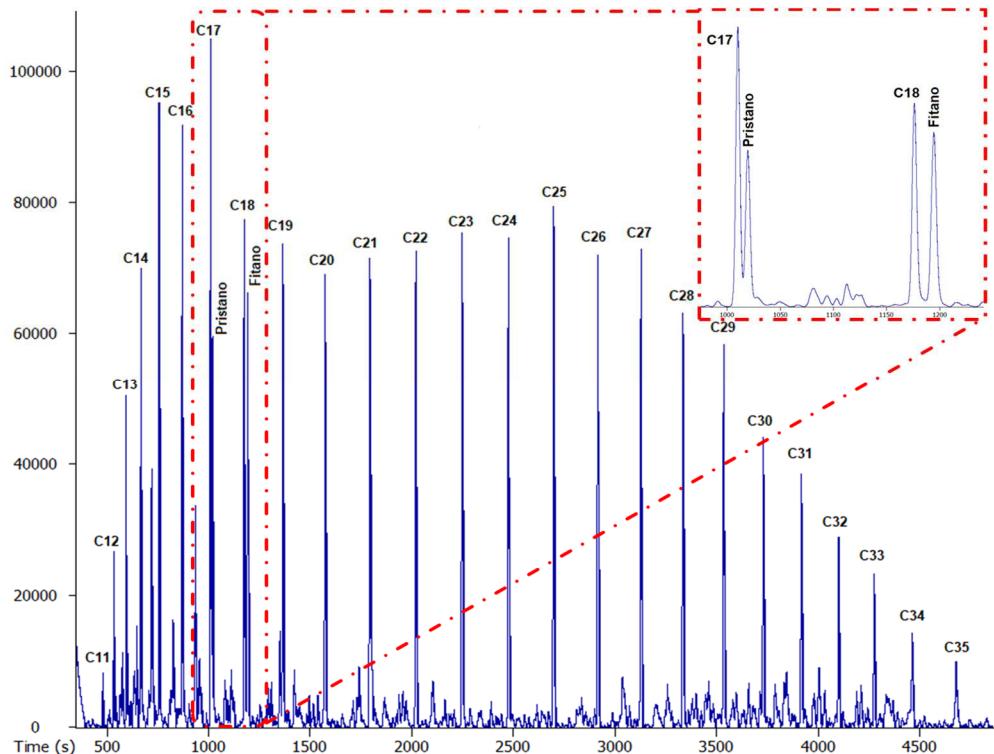
De acordo com os valores obtidos, não houve mudança significativa na razão *n*-C₁₇/pristano e *n*-C₁₈/fitano para cada tempo com relação ao óleo de referência, assim como para os diferentes ambientes de estudo. Baseado nisso, o processo majoritário que ocorre na interação do óleo UOSEAL 01 com solo e areia foi a evaporação, conforme ao estabelecido por Bayona *et al.*, (2015) [61], que afirmou que, dependendo das características físico-químicas do óleo, o processo de evaporação acontece nas primeiras horas do derrame, caso contrário ao processo de biodegradação, que ocorre desde 2 até 6 meses após o derrame. Contudo, Fingas (2015) [17] afirma que compostos como os *n*-alcanos, isoprenoides (pristano e fitano) e C₁ fenantrenos são removidos consideravelmente no processo de evaporação, enquanto que, biomarcadores, sesquiterpanos e esteranos aromáticos permanecem razoavelmente consistentes.

4.3.2 Avaliação dos compostos saturados do óleo AM0453

No perfil cromatográfico da fração de saturados do óleo bruto AM0453 (Figura 19), pode-se observar os isoprenóides, pristano e fitano, para assim, identificar cada um dos *n*-alcanos da série homologa. Mesmo assim, sendo um óleo pesado, o cromatograma do óleo apresentou o perfil característico de um

óleo parafínico e de baixa massa molecular. Assim como, observar a distribuição da série homóloga dos *n*-alcanos desde *n*-C₁₁ até *n*-C₃₅ [17].

Figura 19. Perfil cromatográfico dos compostos saturados do óleo AM0453.



Realizando a comparação dos perfis cromatográficos da fração de saturados do óleo bruto AM0453 com a amostra obtida do solo após 72 h, foi observada a perda total dos compostos desde *n*-C₁₁ até *n*-C₁₄ (Tabela 17), assim como a diminuição na intensidade dos *n*-alcanos *n*-C₁₅ e C₁₆ (Figura 20). Não houve presença da UCM que evidenciaria a co-eluição dos hidrocarbonetos no cromatograma (ver Apêndice III).

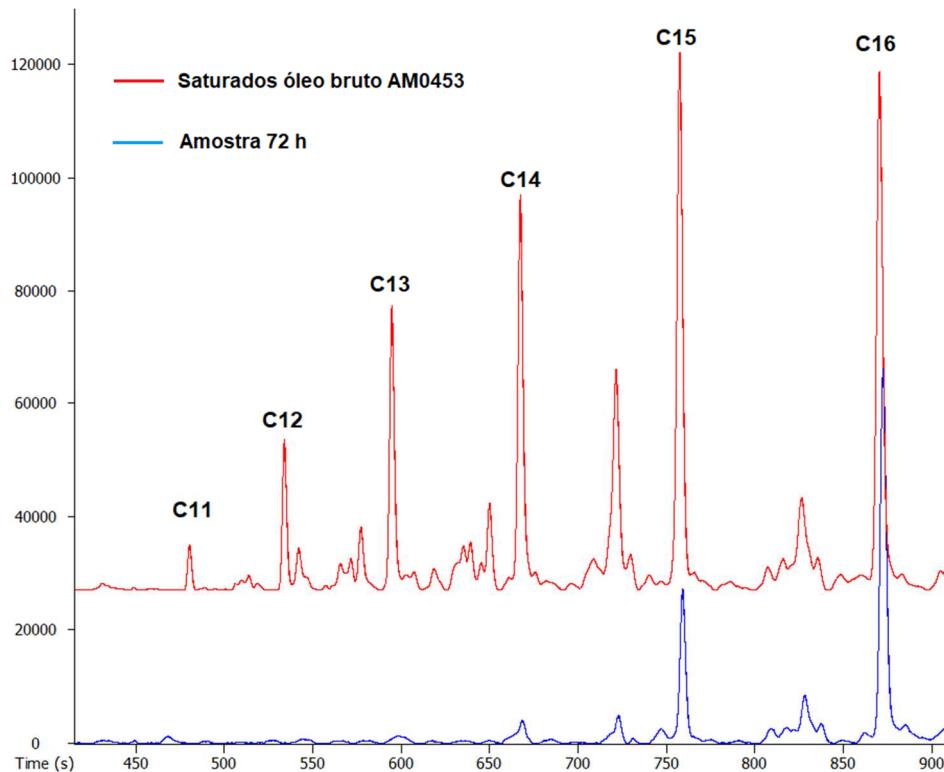
Tabela 17. Diminuição percentual dos *n*-alcanos do óleo AM0453 nos dois ambientes.

<i>n</i> -alcano	Perda (%)				
	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆
Solo	100,0	100,0	100,0	90,0	76,3
Areia	100,0	100,0	100,0	68,6	28,7

Também, pode-se observar maior efeito da evaporação nos compostos *n*-C₁₅ e *n*-C₁₆ no caso do óleo AM0453 que interagiu com o solo, isto pode ser

devido a que os hidrocarbonetos mais leves sofreram um processo de evaporação mais forte no solo, ou porque, não teve efeito da oclusão no óleo AM0453 como no óleo UOSEAL 01.

Figura 20. Evolução dos compostos $n\text{-C}_{11}$ até $n\text{-C}_{16}$.



A avaliação em cada tempo das razões $n\text{-C}_{17}/$ pristano e $n\text{-C}_{18}/$ fitano para o óleo AM0453 que foi recuperado (Tabela 18), demonstrou que ocorreu o processo de evaporação, isto, porque não houve variações significativas ao longo da exposição no solo e na areia, esta observação concorda com os resultados observados para o óleo UOSEAL 01.

Tabela 18. Razão de n -alcanos/isoprenoides para o óleo AM0453.

Razão	Ambiente	Óleo bruto	Tempo (h)				
			1	12	24	48	72
$n\text{-C}_{17}/$ pristano	Solo	1,5	1,6	1,6	1,5	1,5	1,6
	Areia	1,4	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5
$n\text{-C}_{18}/$ fitano	Solo	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Areia	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

4.4 Espectrometria de massas de ultra-alta resolução e ESI

4.4.1 Avaliação da fração resinóica do óleo UOSEAL 01 após interação com solo

Com os dados de petroleêmica obtidos por FT-MS segundo o item 3.5.1, e baseado no tratamento dos dados através do software PetroMS, foram avaliadas as amostras para cada tempo no modo ESI(+) e ESI(-), gerando diferenças no número de íons detectados, íons atribuídos e íons não atribuídos para cada um dos ambientes. A Tabela 19 demonstra o número de íons fornecidos por ESI(\pm) para as amostras de resinas do óleo UOSEAL 01 extraído do solo e areia em cada tempo.

Tabela 19. Atribuição dos íons obtidos por ESI(\pm) para as resinas do óleo UOSEAL 01

	Modo	Íons	Óleo bruto*	Tempo (h)				
				1	12	24	48	72
SOLO	ESI(+)	Detectados	13326	19414	19974	15794	16843	16887
		Atribuídos	5097	6644	5388	5596	4724	4785
		Não atribuídos	8229	12770	12586	10198	12119	12012
	ESI(-)	Detectados	12257	11928	13574	10621	10635	9800
		Atribuídos	2380	2121	1607	2108	1216	1938
		Não atribuídos	9877	9807	11904	8513	9419	7862
AREIA	ESI(+)	Detectados	19132	15186	14690	13542	16588	16875
		Atribuídos	5132	2050	2111	2583	2749	2155
		Não atribuídos	14000	12136	12579	10959	13839	14720
	ESI(-)	Detectados	10328	10662	11731	11126	13737	11804
		Atribuídos	1325	910	987	2818	3054	2657
		Não atribuídos	9003	9752	10744	8308	10683	9147

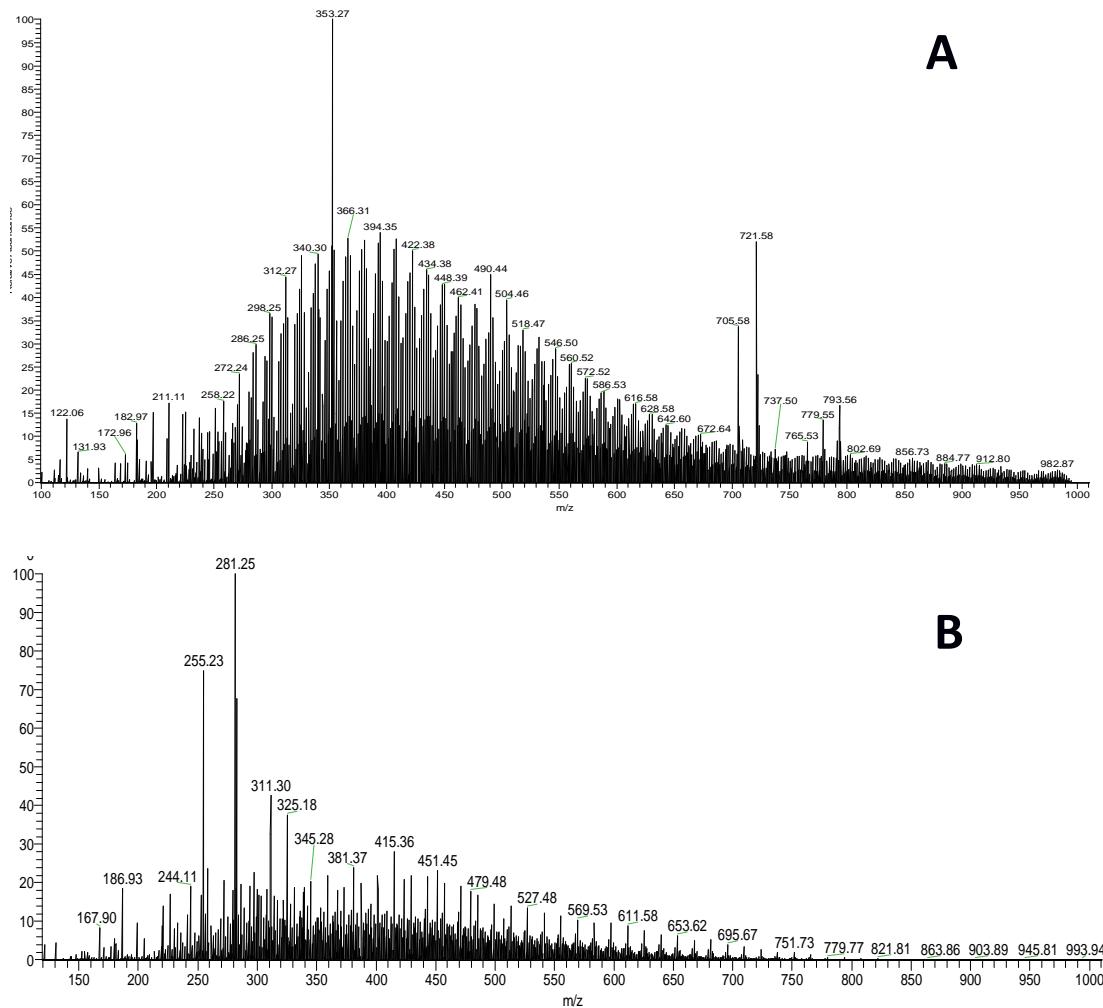
*Para a areia, foi usado óleo UOSEAL 01 após interagir 72 h com água do mar

O número de íons detectados no modo ESI(+) aumentou desde o óleo bruto para a amostra de resinas coletada após 1 h, embora esse número foi decrescendo até chegar em um valor de 16887 íons detectados para a amostra de resinas da amostra colhida após 72 h. No óleo que interagiu com a areia, foi observado o comportamento inverso, ao diminuir, o número de compostos detectados no tempo de 1 h, porém, não foi possível observar alguma tendência até as 72 h. Segundo Liao *et al.*, (2012) [63], o número de íons atribuídos e a massa média molecular diminuem, quando o óleo analisado é

mais biodegradado devido ao fato do processo de biodegradação poder reduzir seletivamente compostos que contém heteroátomos.

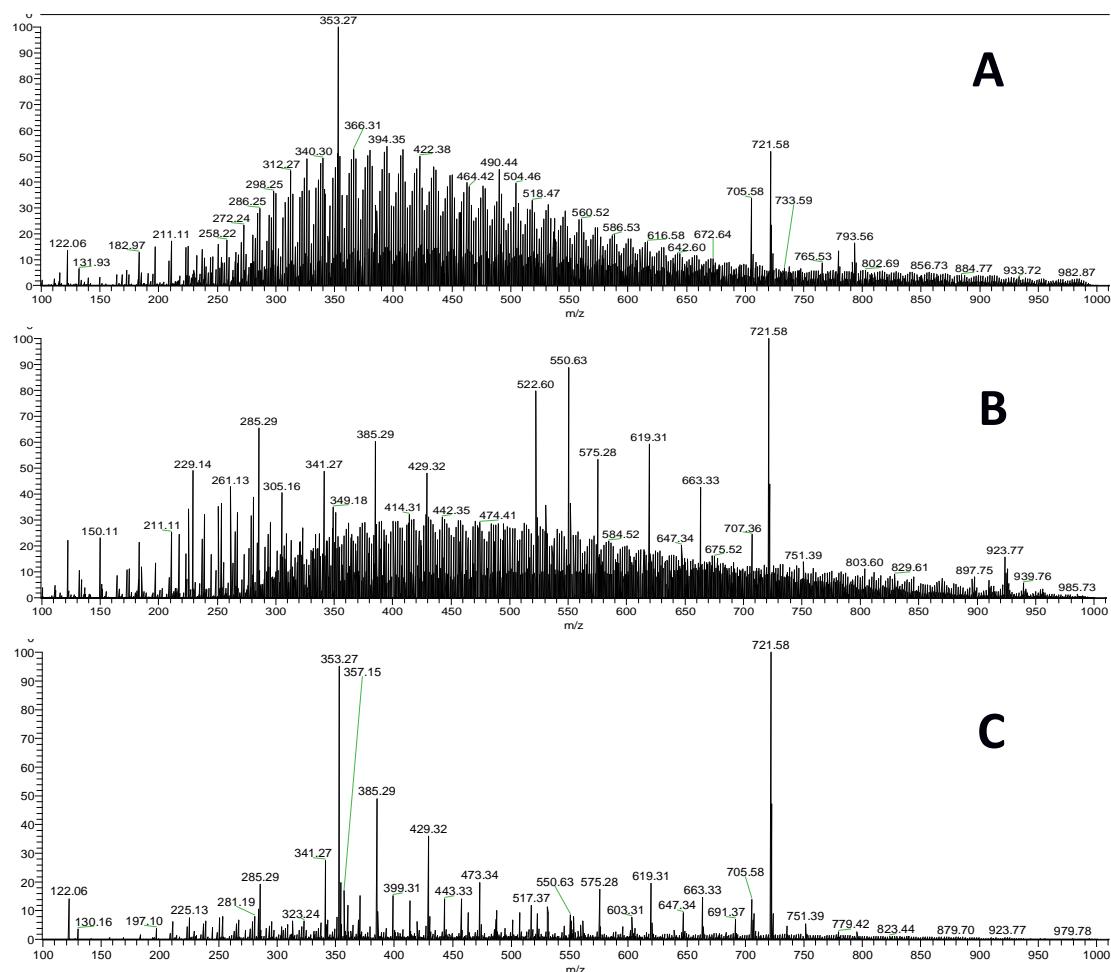
No ESI(-), uma menor quantidade de íons foram atribuídos quando comparando com ESI(+), sendo observável a tendência a diminuir no número de compostos detectados no caso das resinas que interagiram com o solo. No caso das resinas do UOSEAL 01 que interagiram com a areia, não foi possível observar tendência alguma. Na Figura 21 são apresentados os espectros de massas obtidos por ESI(\pm) das resinas do óleo bruto UOSEAL 01, demonstrando a distribuição gaussiana simétrica no modo positivo, característica para óleos, além de observar a distribuição majoritária dos compostos com maior intensidade entre o intervalo 350-400 Da.

Figura 21. Espectro das resinas do óleo UOSEAL01 obtido por: A) ESI(+) e B) ESI(-)



A partir da comparação dos espectros das amostras no modo ESI(+) (Figura 22) (Ver Apêndice IV), foi observada a mudança significativa no perfil do espectro, alterando-se a curva gaussiana, diminuindo a intensidade da maioria dos íons e aumentando a intensidade de alguns íons específicos (m/z 721,58), evidenciando alterações relevantes nos compostos polares básicos pela interação do solo com o óleo UOSEAL 01 em diferentes tempos. As modificações ocorridas para cada uma das espécies podem ser avaliadas nos diagramas de classes.

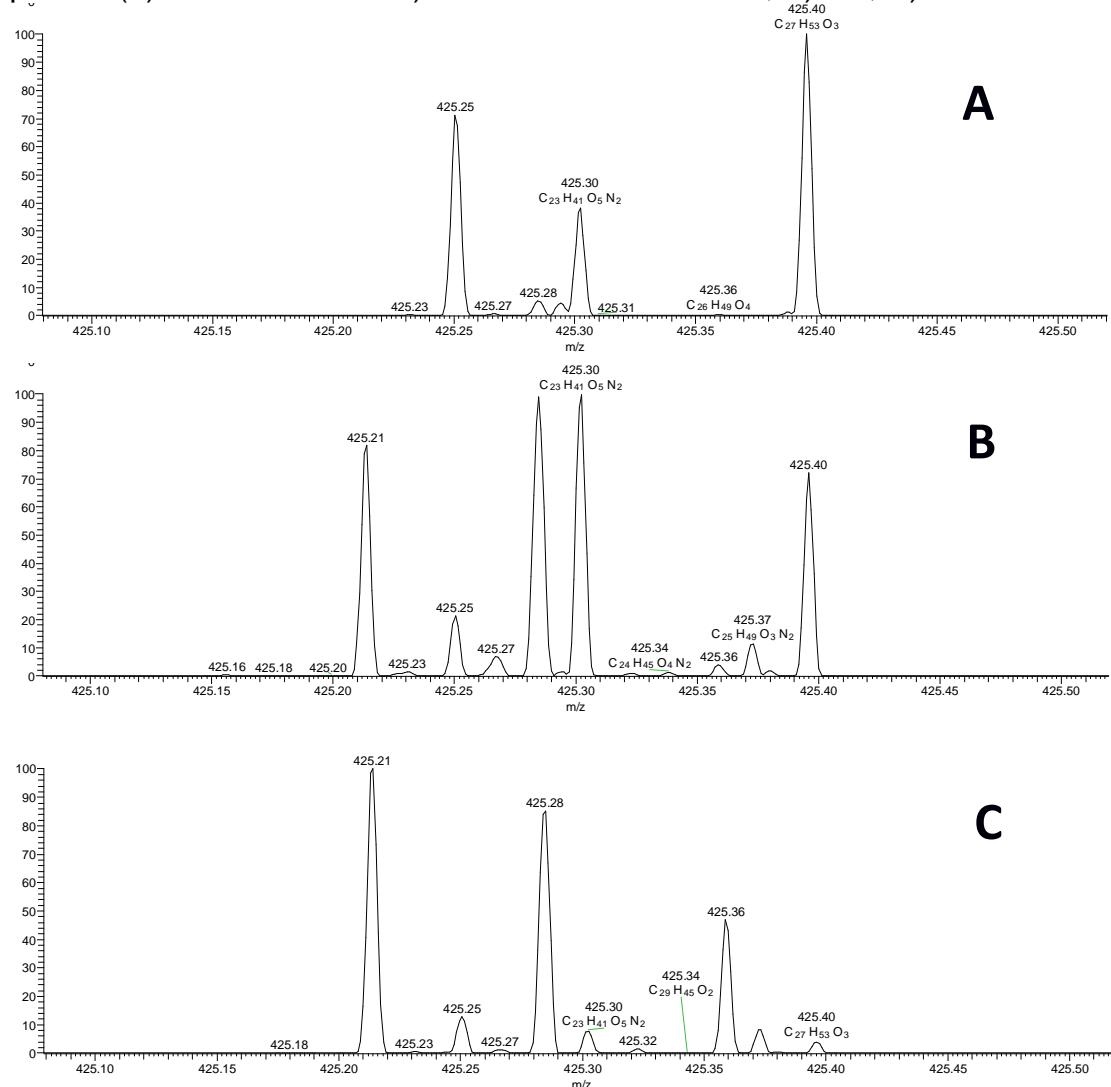
Figura 22. Comparação nos espectros obtidos por ESI(+) das resinas de: A) Óleo bruto, B) 1 h, C) 72 h.



Na ampliação de cada um dos espectros (Figura 23) na zona de 425,10 Da até 425,65 Da, pode-se observar: 1) O aumento do número de íons quando as resinas do óleo bruto foram comparadas com as resinas das amostras que interagiram em um tempo estabelecido; 2) O aumento dos compostos

oxigenados após a interação com o solo e, 3) a capacidade de resolução do analisador Orbitrap para separar e atribuir íons com massas próximas. Mesmo assim, a avaliação mais importante das mudanças dos grupos de compostos em cada um dos tempos é feita por diagramas de distribuição de classes, onde é possível avaliar a abundância relativa de cada espécie molecular e o número de compostos gerados, perdidos ou modificados através da interação solo-óleo.

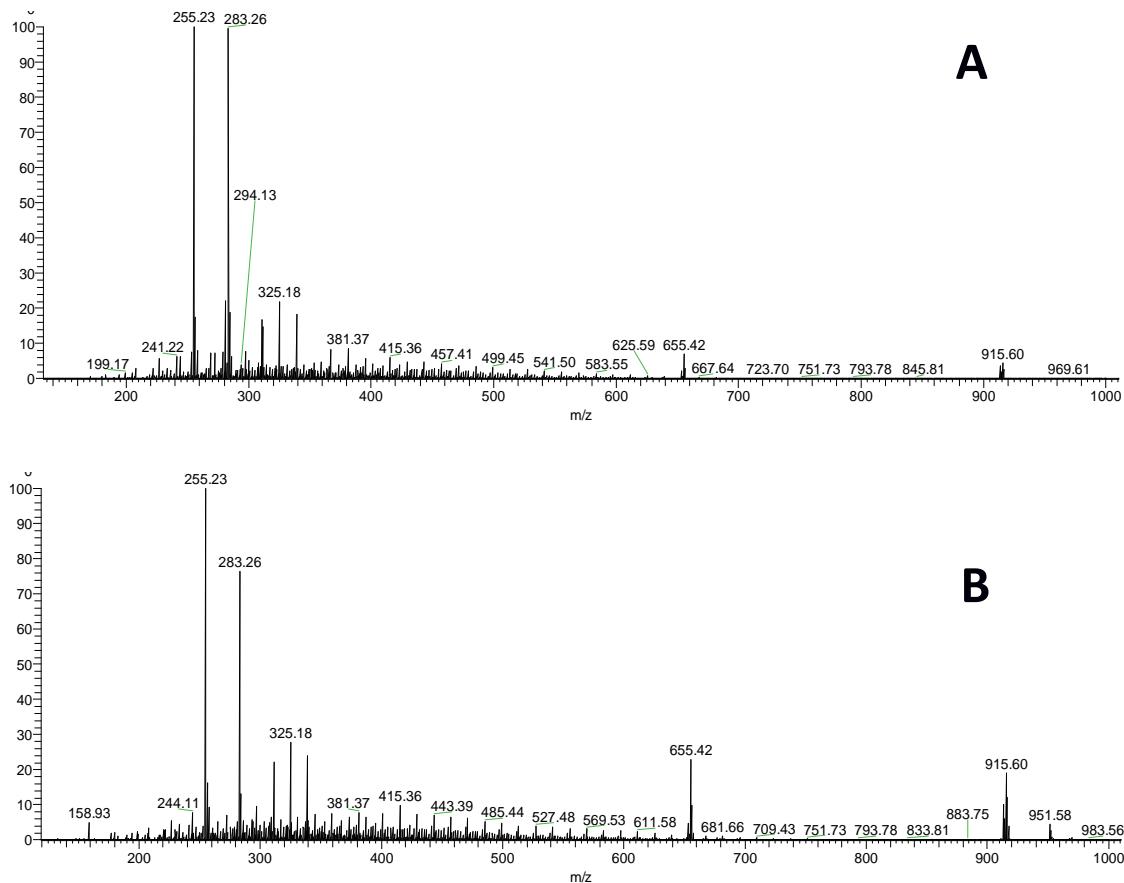
Figura 23. Ampliação na faixa de 425,10 – 425,50 Da dos espectros obtidos por ESI(+) das resinas de: A) Óleo bruto UOSEAL 01, B) 1 h, C) 72 h.



Os espectros obtidos no modo ESI(-) (analisados no equipamento Exactive HCD Plus) para as resinas do óleo UOSEAL 01 que interagiram com o solo (Figura 24), não sofreram variações visuais consideráveis em comparação

com ESI(+). Embora, os compostos majoritários e que estiveram em todas as amostras são aqueles com m/z de 255,23295 e 283,2486, cujas fórmulas moleculares são $C_{16}H_{32}O_2$ (ácido palmítico) e $C_{18}H_{36}O_2$ (ácido esteárico) respectivamente.

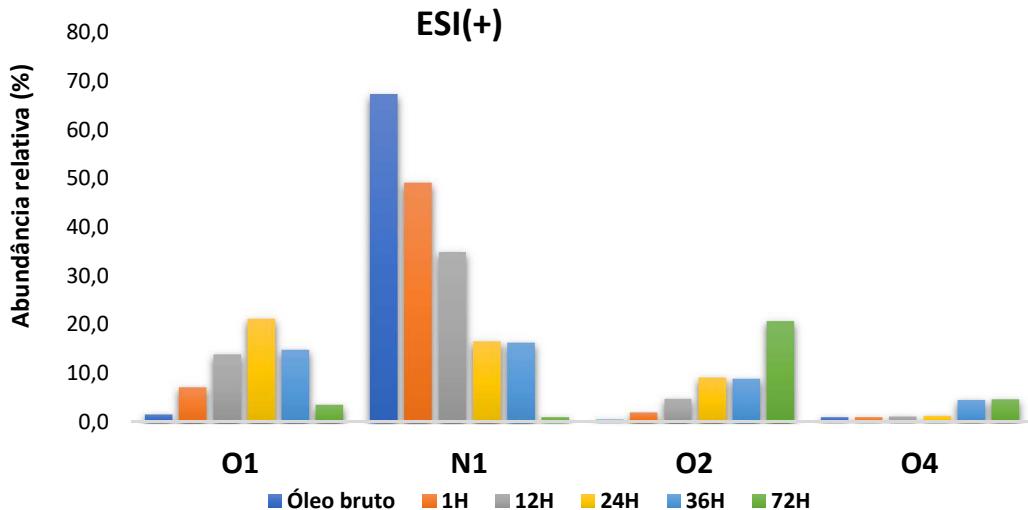
Figura 24. Espectros ESI(-) das resinas de: A) 1 h, B) 72 h.



O diagrama de classes para o modo ESI(+) para as resinas que estiveram em contato com solo (Figura 25), indica a abundância relativa das classes químicas que tiveram a melhor ionização, sendo a classe N₁ com 67,3% a mais abundante na amostra das resinas do óleo bruto, seguida da classe O₁ com 1,7% e da espécie O₂ com 0,6% de abundância relativa. As classes mencionadas anteriormente sofrem transformações na medida em que estão mais tempo expostas à interação com o solo e componentes dele como a matéria orgânica. Wu *et al.*, (2014) [6] avaliaram a mobilidade e difusividade das frações SARA entre um óleo, uma superfície de quartzo e quantidades variáveis de MO, tudo isso através da simulação dinâmica molecular (MD), obtendo como resultado a diminuição de até 65% da energia de adsorção entre

resinas-quartzo após a adição de MO. Sendo assim, a adsorção das espécies polares das resinas depende da concentração de MO no solo, do teor de quartzo no solo de estudo (59,22%) e do tempo de interação na simulação do derrame.

Figura 25. Diagrama de distribuição de classes das diferentes amostras com ESI(+)

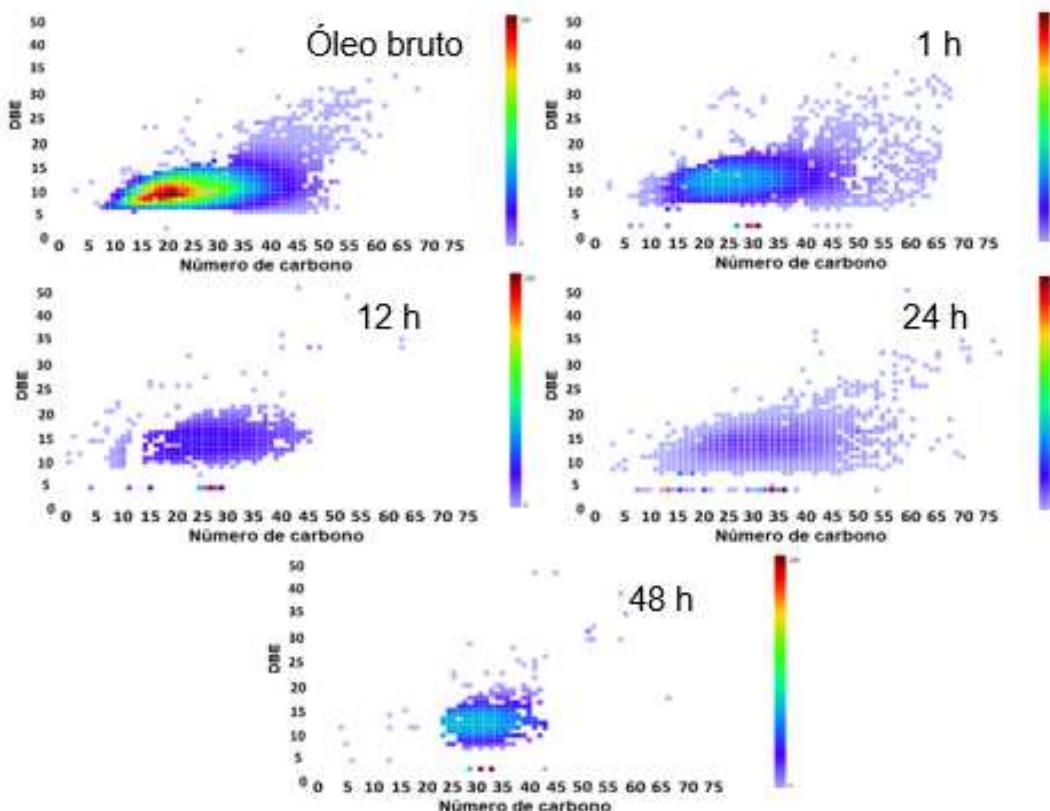


No diagrama apresentado da Figura 25, pode-se observar uma tendência em termos da diminuição da classe N₁ com o tempo de exposição, até chegar em 1,2%, comportamento observado por Wang *et al.*, (2010) [41], que avaliaram vários métodos de remediação como atenuação natural, bioestimulação e ozonização, para um solo contaminado com óleo, mostrando que a espécie N₁ sempre diminuiu devido à biodegradação. Os compostos oxigenados (classes O₁ e O₂) avaliados por ESI(+) apresentam tendências ao longo da simulação, sendo representativo um aumento na abundância da classe O₁ até 21,2%, nas primeiras 24 h, seguida de uma diminuição de abundância em 48 e 72 h. Caso contrário foi observado com a classe O₂, a qual foi aumentando com o tempo até 20,6% nas 72 h, o que pode sugerir um processo de oxidação progressiva no tempo de avaliação [54].

Os diagramas de distribuição do DBE em função da distribuição do número de carbonos para a espécie N₁ podem ser observados na Figura 26. Nas resinas do óleo bruto, a espécie N₁ tem uma abundância relativa de

67,3%, com distribuição dos compostos em uma faixa de *DBE* de 5 a 32 e de 12 até 70 carbonos, tendo maior abundância os compostos com *DBE* = 8, na faixa de C₂₄ a C₃₀. No processo de interação com o solo a distribuição geral do *DBE* foi reduzida, alterando a abundância relativa dos compostos, sendo os mais abundantes os compostos entre C₃₀ e C₅₀ e com *DBE* na faixa de 8 a 20, significando os que resistiram a esses processos físico-químicos envolvidos na interação com solo.

Figura 26. Diagrama *DBE* da espécie N₁ das resinas do óleo UOSEAL 01 extraído do solo.

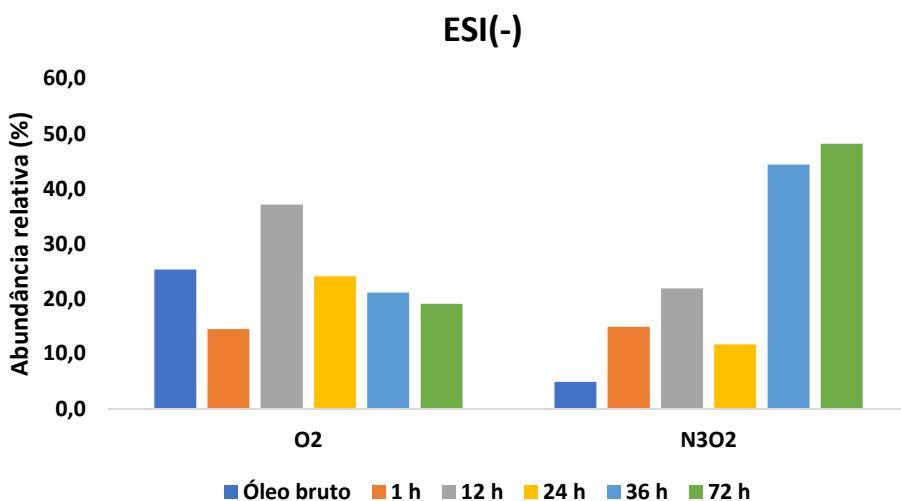


Na avaliação das resinas no ESI(-), foram encontradas mudanças significativas nas classes O₂ e N₃O₂ (Figura 27), sendo O₂ a classe majoritária nas resinas do óleo bruto, isso devido à abundância de compostos carboxílicos como ácidos naftênicos [33]. A abundância relativa da espécie O₂ foi inicialmente 25,3% logo após 1 h de interação com o solo, diminuindo até 14,5%, aumentando até 37,1% em 12 h e finalizando em 19,1% depois de 72 h.

Desta maneira, não é possível observar nenhuma tendência de aumento ou diminuição para esta classe, sendo que diversos estudos reportam o aumento significativo nas abundâncias relativas das espécies oxigenadas (O_2 , O_3 e O_4) após processos de degradação microbiana ou alterações ambientais ocorridas devido aos derrames reais [54,62,63].

Para a espécie N_3O_2 , foi observado o aumento significativo da abundância relativa nas amostras de resinas quando foi comparado com as resinas do óleo bruto, chegando a um valor de 48,2% após 72 h, relacionado com a diminuição progressiva da espécie N_1 , observada por ESI(+), provavelmente sendo o resultado de reações de oxidação [49].

Figura 27. Diagrama de distribuição de classes das diferentes amostras com ESI(-).



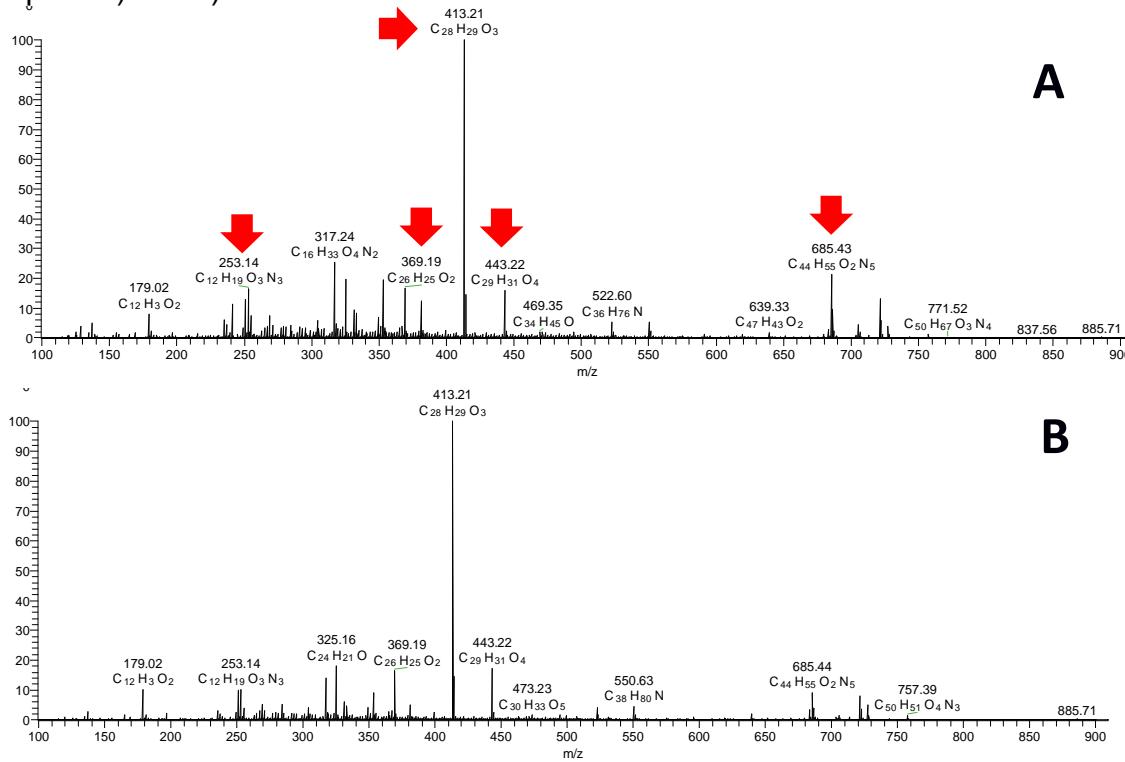
4.4.2 Avaliação da fração resinóica do óleo UOSEAL 01 após interação com areia

As resinas do óleo UOSEAL 01 que estiveram em contato com a areia, foram avaliadas no equipamento Orbitrap Exactive HCD Plus do laboratório PEB (*Petroleum and Energy from Biomass*). Foi observado que ao replicar as condições usadas no equipamento Orbitrap Q Exactive, os perfis de ESI(+) das amostras de resinas de 1 h e 72 h (Figura 28) não estavam de acordo com o que se tinha obtido anteriormente para uma amostra de resinas de petróleo, sendo observado um espectro de massas com poucos íons e alta abundância de alguns deles, o que caracterizou um processo de supressão iônica. Contudo

isso, para otimizar a metodologia, foram modificadas variáveis no momento da análise, tais como: concentração da amostra, fluxo de gás (N_2), voltagens do capilar, adição de aditivo, entre outras.

Assim, observou-se a presença de íons em comum nas duas amostras analisadas, que são: m/z 253,14 ($C_{12}H_{19}O_3N_3$); m/z 369,19 ($C_{26}H_{25}O_2$); m/z 413,21($C_{28}H_{29}O_3$); m/z 443,22 ($C_{29}H_{31}O_4$); m/z 685,43 ($C_{44}H_{55}O_2N_5$). Foi assumido inicialmente que o problema era supressão de íons por contaminação de algum solvente usado em todo o processo de análise, porém os brancos dos solventes não apresentaram esses íons específicos (Apêndice VII), contudo, é provável considerar que esses íons são da própria amostra das resinas e houve uma maior facilidade para eles serem ionizados por ESI(+).

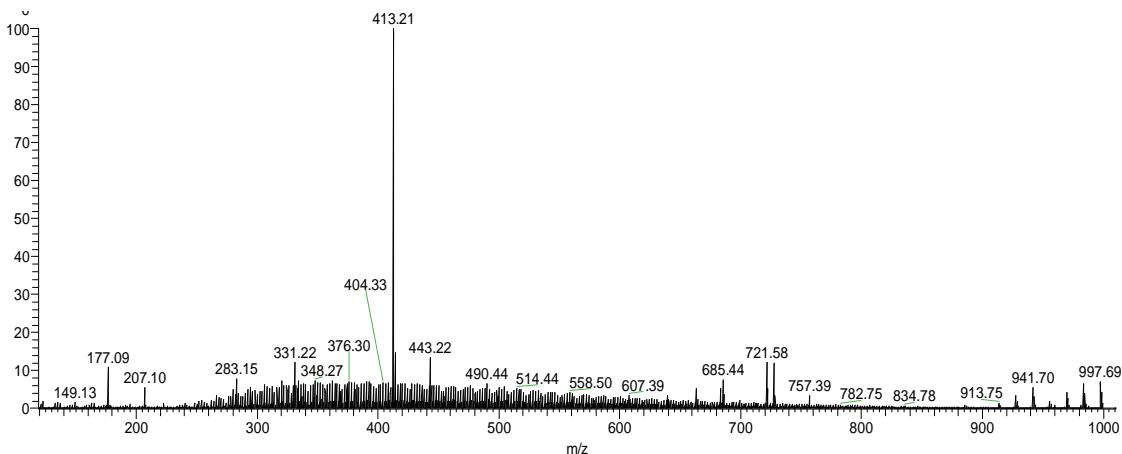
Figura 28. Espectro ESI(+) das resinas do óleo UOSEAL 01 obtidas da areia após: A) 1 h B) 72 h



Uma vez otimizadas as condições de análise, o espectro obtido para a amostra de resinas que interagiram com a areia no tempo de 1 h é mostrado na Figura 29. Foi observada a distribuição simétrica característica dos compostos polares presentes em um óleo, embora, a intensidade foi diminuída devido à

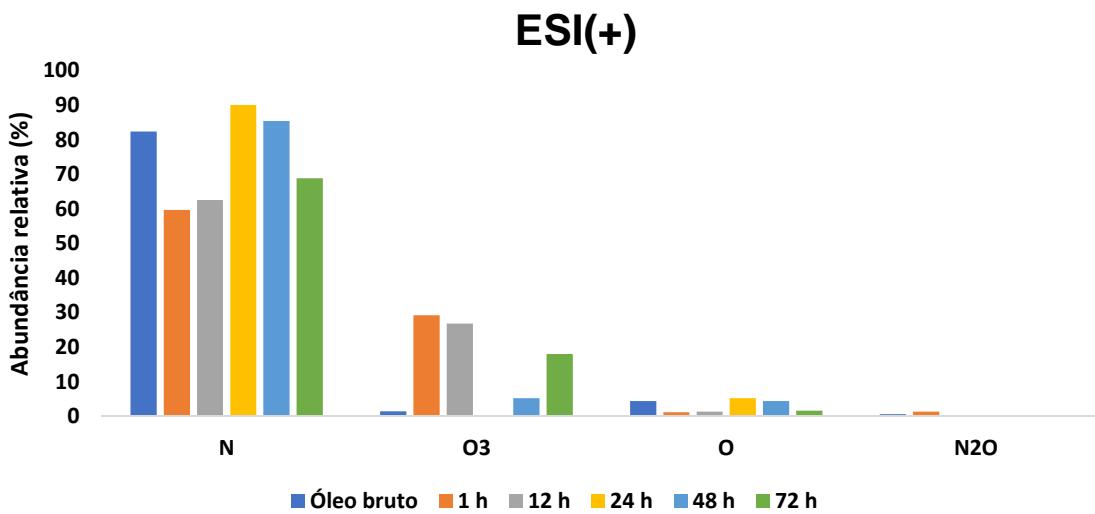
presença do íon m/z 413,21 ($C_{24}H_{38}O_4$) na forma de $[M+Na]^+$, que é devida à contaminação por plastificantes.

Figura 29. Espectro otimizado de ESI(+) da amostra 1 h de resinas do óleo UOSEAL 01.



Uma vez obtidos os espectros das resinas que interagiram com a areia (Apêndice V), os dados foram tratados no software PetroMS para obtenção das fórmulas moleculares e sua distribuição em classes. O diagrama de classes para ESI(+) (Figura 30) demonstra a presença de 4 espécies: N₁, O₃, O₁ e N₂O.

Figura 30. Diagrama de distribuição de classes das diferentes amostras com ESI(+).



Para todas as amostras de resinas avaliadas, a classe N₁ foi a de maior abundância relativa, assim como na maioria dos óleos não degradados [55].

Depois, a classe O₃ é uma das mais abundantes para a maioria de amostras. Não foi possível observar alguma tendência na classe N₁ ao longo da interação do óleo com a areia. Nas amostras de 24 h e 72 h a abundância relativa aumentou até 90,1% e 85,4%, respectivamente, sendo que no estudo feito por Wang *et al.* (2010) [41] a classe N₁ diminui consideravelmente depois de submeter um solo contaminado com um óleo pesado a diferentes processos de bio-remediação. O número de compostos atribuídos na classe N₁ para as amostras de 24 h e 48 h são 1230 e 1135, valor diferente ao apresentado nas amostras de 1 h e 24 h que são 264 e 267 respectivamente, mostrando evidências de uma grande diferença na população dos íons para as amostras analisadas.

Os diagramas de DBE para a classe N₁ das amostras que interagiram com areia (Figura 31) demonstram a distribuição dos compostos tomando em conta o número de carbonos e o *DBE* das fórmulas moleculares atribuídas no processamento dos espectros de massas. Nos diagramas é possível observar que os compostos com maior abundância relativa, estão na faixa de C₂₀ até C₄₅ e com DBE de 5 até 15.

Para os diagramas das 24 h e 48 h, pode-se observar a diferença na população dos íons, corroborando com os números de compostos atribuídos para a classe N₁ nas duas amostras. Os compostos de maior abundância relativa para a classe N₁ foram resistentes aos processos físico-químicos envolvidos ao longo da interação do óleo UOSEAL 01 com a areia, esses compostos são de natureza básica e com vários anéis aromáticos como piridinas poli-condensadas (Figura 32).

Figura 31. Diagrama DBE da espécie N₁ para ESI (+) do óleo UOSEAL 01 após interagir com areia.

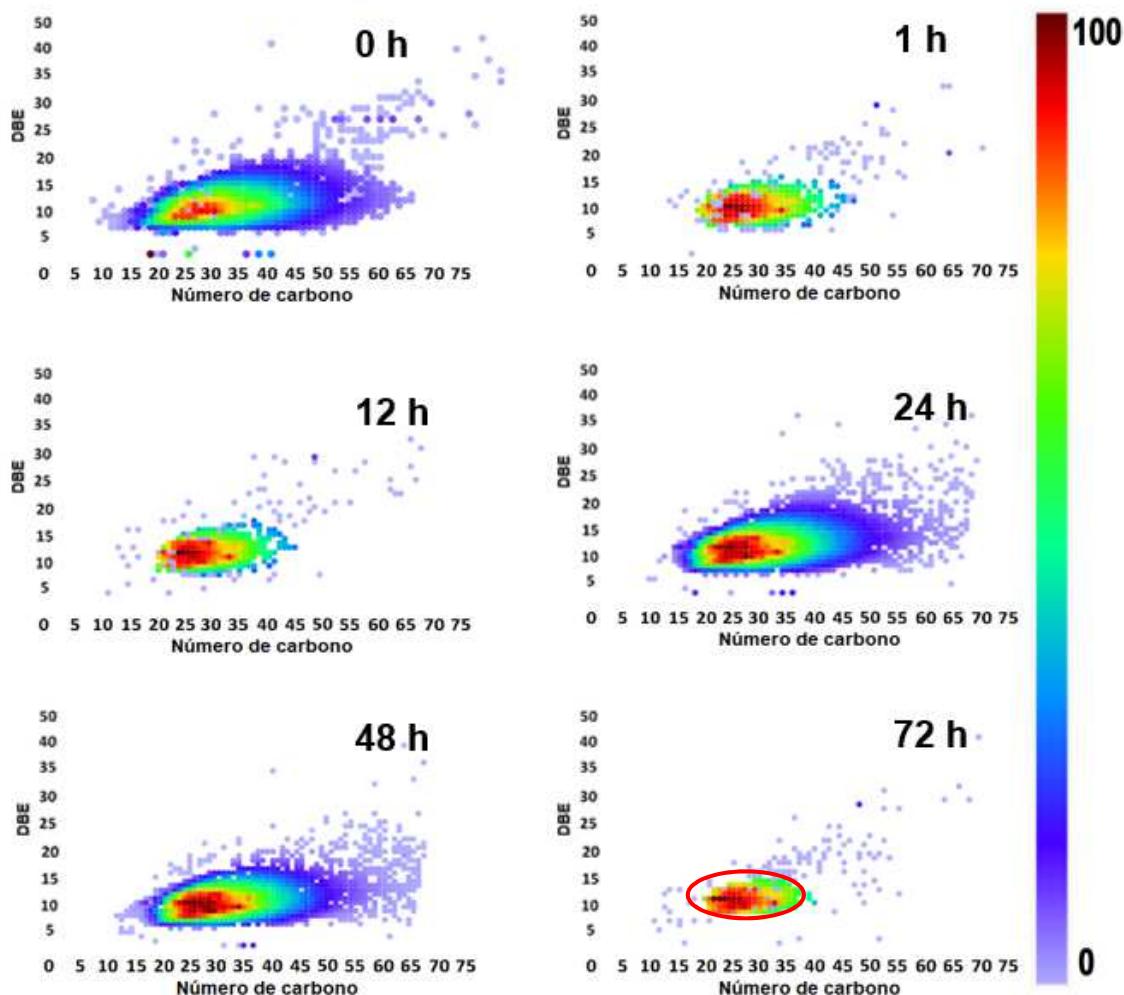
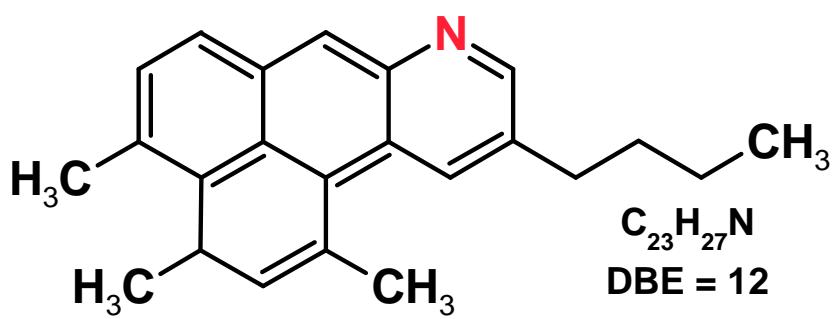
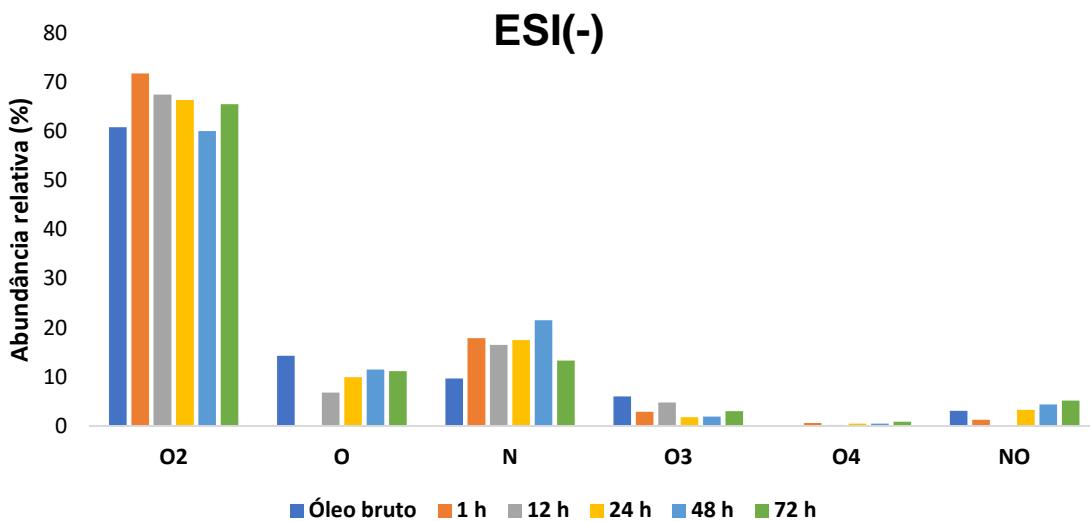


Figura 32. Exemplo de compostos com N₁ resistente à interação com areia



No modo ESI(-), foram identificadas as classes O₂, O₁, N₁, O₃, O₄ e NO (Figura 33). Sendo majoritária a classe O₂ em todas as amostras de resinas que foram avaliadas, sendo representada por moléculas da classe dos ácidos carboxílicos, com ionização preferencial já conhecida no modo ESI(-) [40]. Comparando as abundâncias relativas da classe O₂ nos diferentes tempos, o comportamento apresentado mostra uma leve tendência ao decrescimento quando são comparadas as amostras das resinas das 1 h até às 72 h. Não foi observado um aumento das classes oxigenadas, embora o óleo UOSEAL 01 que interagiu com a areia já tinha sido exposto em condições de intemperismo na água de mar e areia. O comportamento da classe O₂ foi similar quando foram avaliadas as resinas do óleo UOSEAL 01 que estiveram em contato com o solo.

Figura 33. Diagrama de distribuição de classes das diferentes amostras com ESI(-).



A classe O₁, pertencente provavelmente aos fenóis e alguns álcoois aromáticos [55], apresentou a tendência de aumento após 72 h, situação observada por Wang *et al.* (2010) [41] em óleos residuais depois de tratar um solo contaminado com vários métodos de remediação como ozonólise.

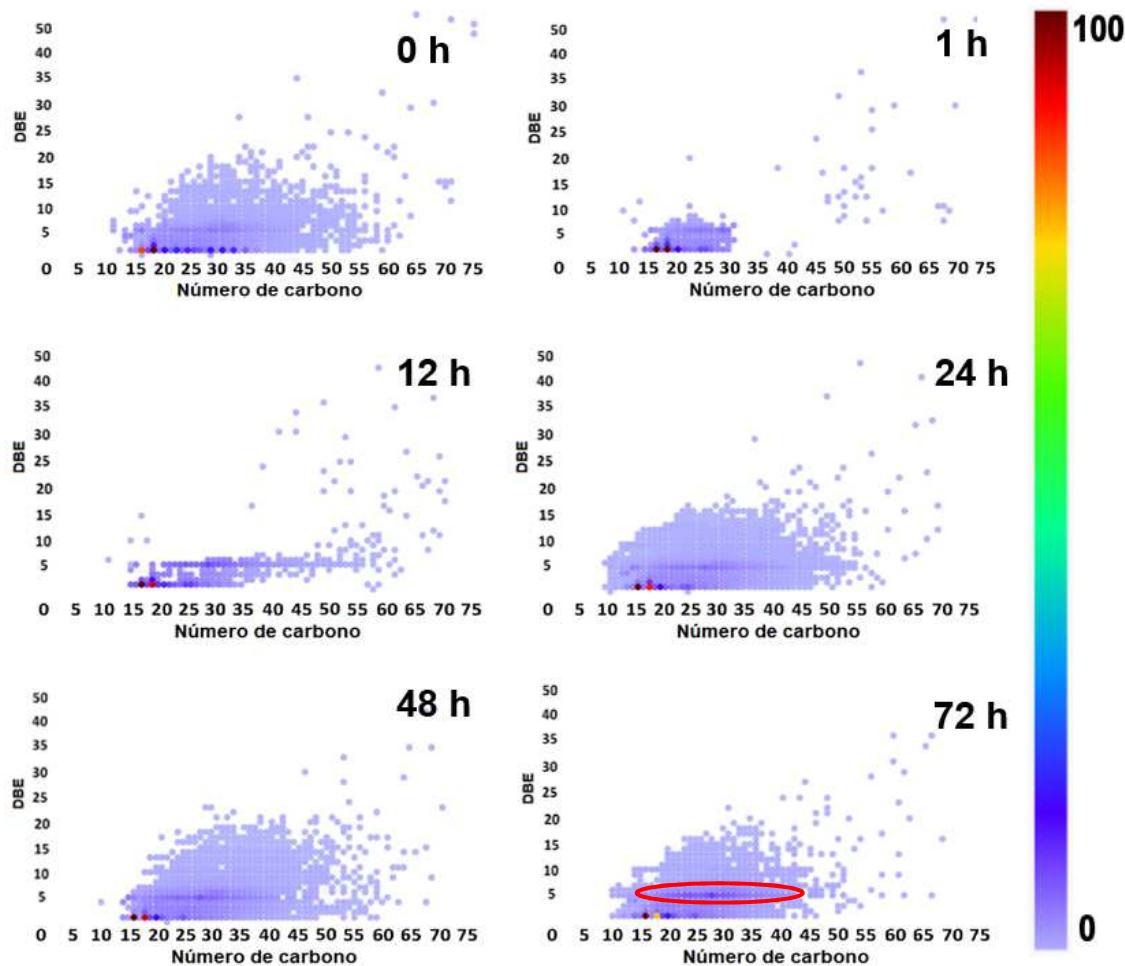
A classe N₁ é referente aos carbazois, que são os compostos nitrogenados susceptíveis de serem ionizados através de ESI(-) [40], sendo umas das classes majoritárias presentes nos óleos independente do grau API

[64]. Vários estudos [55,65] identificam a diminuição da abundância relativa da espécie N₁ em processos de biodegradação de óleo, no caso da classe N₁ das resinas do óleo UOSEAL 01 que foram avaliadas, não foi observada a mesma tendência de diminuição.

Os diagramas DBE das resinas do óleo UOSEAL 01 (Figura 34), visa avaliar a distribuição dos compostos da classe majoritária O₂ e nele é possível observar uma mudança severa, quando são comparados os tempos iniciais de 0 h e o tempo de 1 h, sendo os compostos com *DBE* na faixa de 1 até 9 e com número de carbono de C₁₅ até C₃₀, os que não sofreram modificações perceptíveis. Em todos os diagramas, os compostos com maiores abundâncias são aqueles que estão na faixa de C₁₅ até C₂₀ e com *DBE* = 1, eles são os ácidos palmítico e esteárico e geralmente são considerados como contaminantes nas análises feitas por ESI(-) [57]. Ao longo da interação do óleo UOSEAL 01 com a areia, o número de compostos da classe O₂ vai aumentando, mesmo assim, a abundância relativa da mesma classe não apresentou o mesmo comportamento. Além do aumento no número de compostos da classe O₂, no diagrama foi observado o aumento na abundância da série de compostos com *DBE* = 5, que poderiam ser ácidos naftênicos, que são produtos da alteração microbiana inicial dos ciclo-alcanos [66]. Ainda assim, a diminuição dos álcoois (O₁) não foi presenciada no modo ESI(+).

O aumento no número de compostos da classe O₂ e o aumento na abundância relativa de uma série de compostos é prova das transformações químicas que estão ocorrendo no óleo após de o contato com areia, podendo serem indícios de biodegradação, sendo que a biodegradação resulta em compostos com número de carbono acima de 40 [41].

Figura 34. Diagrama DBE da espécie O₂ no modo ESI(-) do óleo UOSEAL 01 após interagir com areia.



4.4.3 Avaliação da fração resinóica do óleo AM0453 após interação com solo.

Os espectros obtidos no equipamento Exactive HCD Plus segundo o item 3.5.2, foram processados através do software PetroMS, onde as amostras para cada tempo foram avaliadas no modo ESI(+) e ESI(-), gerando diferenças no número de íons detectados, íons atribuídos e íons não atribuídos para cada um dos ambientes. A Tabela 20 sumariza o número de íons fornecidos por ESI(\pm) para as amostras de resinas do óleo AM0453 extraído do solo e areia em cada tempo.

Tabela 20. Atribuição dos íons obtidos por ESI(\pm) para as resinas do óleo AM0453

	Modo	Íons	Óleo bruto*	Tempo (h)				
				1	12	24	48	72
SOLO	ESI(+)	Detectados	17354	13319	14119	13914	9783	14122
		Atribuídos	3607	748	940	958	2944	2862
		Não atribuídos	13747	12571	13179	12956	6839	11260
	ESI(-)	Detectados	12710	9900	15193	14618	13810	13386
		Atribuídos	1990	1956	2927	2250	1387	3005
		Não atribuídos	10720	7944	12266	12368	12423	10381
AREIA	ESI(+)	Detectados	16786	13982	15684	18569	16566	13309
		Atribuídos	1469	2689	854	1153	3018	661
		Não atribuídos	15317	11293	14830	17416	13548	12648
	ESI(-)	Detectados	12290	14318	11322	13541	10623	10339
		Atribuídos	3446	3250	1898	1619	1433	1352
		Não atribuídos	8844	11068	9424	11922	9190	8987

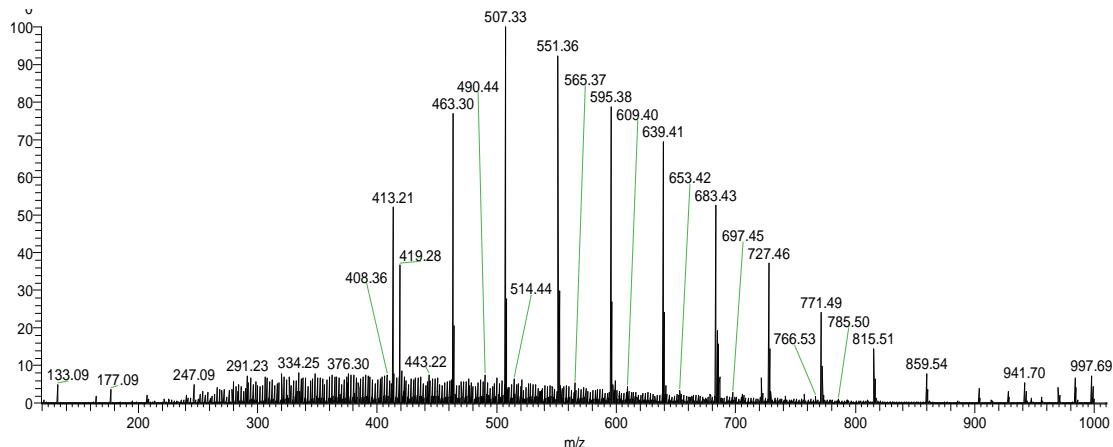
*Para a areia, foi usado óleo AM0453 após interagir 72 h com água do mar

Tomando em conta os ambientes de solo e areia, para ambos os casos, o número de íons detectados no modo ESI(+) diminuiu desde o óleo bruto para a amostra de resinas coletada após 1 h, reflexo de como os compostos polares das resinas são susceptíveis de serem adsorvidos na superfície do material particulado presente no solo e na areia [6]. Para o solo e areia no modo ESI(+), não foram observadas tendências que indiquem o aumento da complexidade, porém, o número de íons atribuídos aumentou consideravelmente nas amostras das 48 h e 72 h que interagiram com o solo.

No modo ESI(-), uma menor quantidade de íons foram atribuídos quando comparando com ESI(+), sendo observada uma tendência de diminuição no número de compostos detectados no caso das resinas que interagiram com o solo. A mesma tendência também foi observada para o número de íons para as amostras que estavam em contato com a areia nas análises por ESI(-).

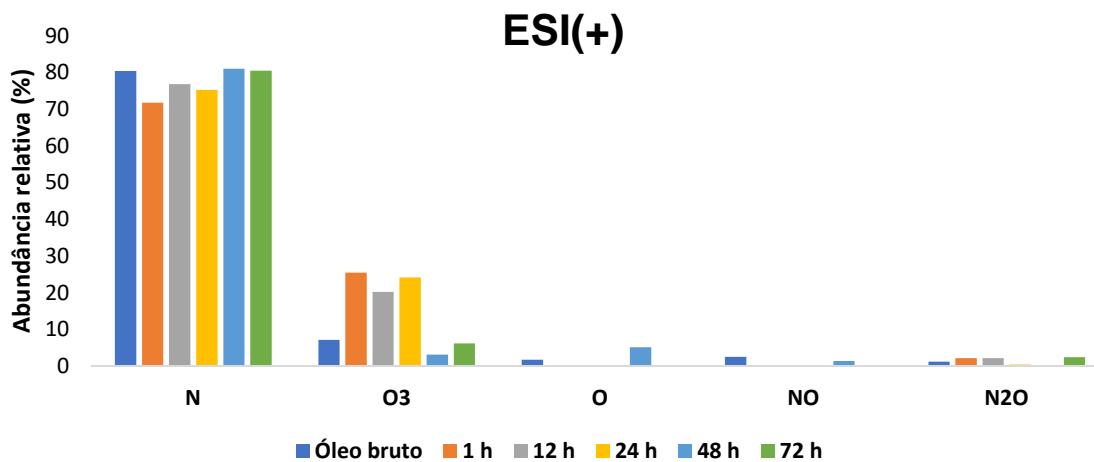
O espectro otimizado obtido no modo ESI(+), para as resinas do óleo AM0453 recuperado após interagir com solo (Figura 35), demonstra a população de íons característica de uma amostra complexa como as resinas. Porém, a abundância relativa dos íons da resina foi diminuída devido à supressão iônica causa pela ionização de uma série homóloga na faixa de *m/z* 420-904 Da, com diferença entre cada íon de 44 Da, correspondente a séries de polietileno glicol.

Figura 35. Espectro otimizado de ESI(+) da amostra 1 h de resinas do óleo AM0453 depois de interagir com solo.



Uma vez obtidos os espectros das resinas que interagiram com o solo (Apêndice VI), os dados foram processados através do software PetroMS. O diagrama de classes para ESI(+) (Figura 36) demonstra a presença de 5 classes: N₁, O₃, O₁, NO e N₂O.

Figura 36. Diagrama de classes ESI(+) do óleo AM0453 com solo.



Foi observada uma tendência de aumento da abundância para a classe N₁, além de aumentar o número de compostos para cada tempo avaliado, sendo 258, 315, 390, 1489 e 1084 o número de compostos para os tempos de 1 h, 12 h, 24 h, 48 h e 72 h, respectivamente. Esses dados estão relacionados diretamente com o número de íons atribuídos, referente ao aumento da

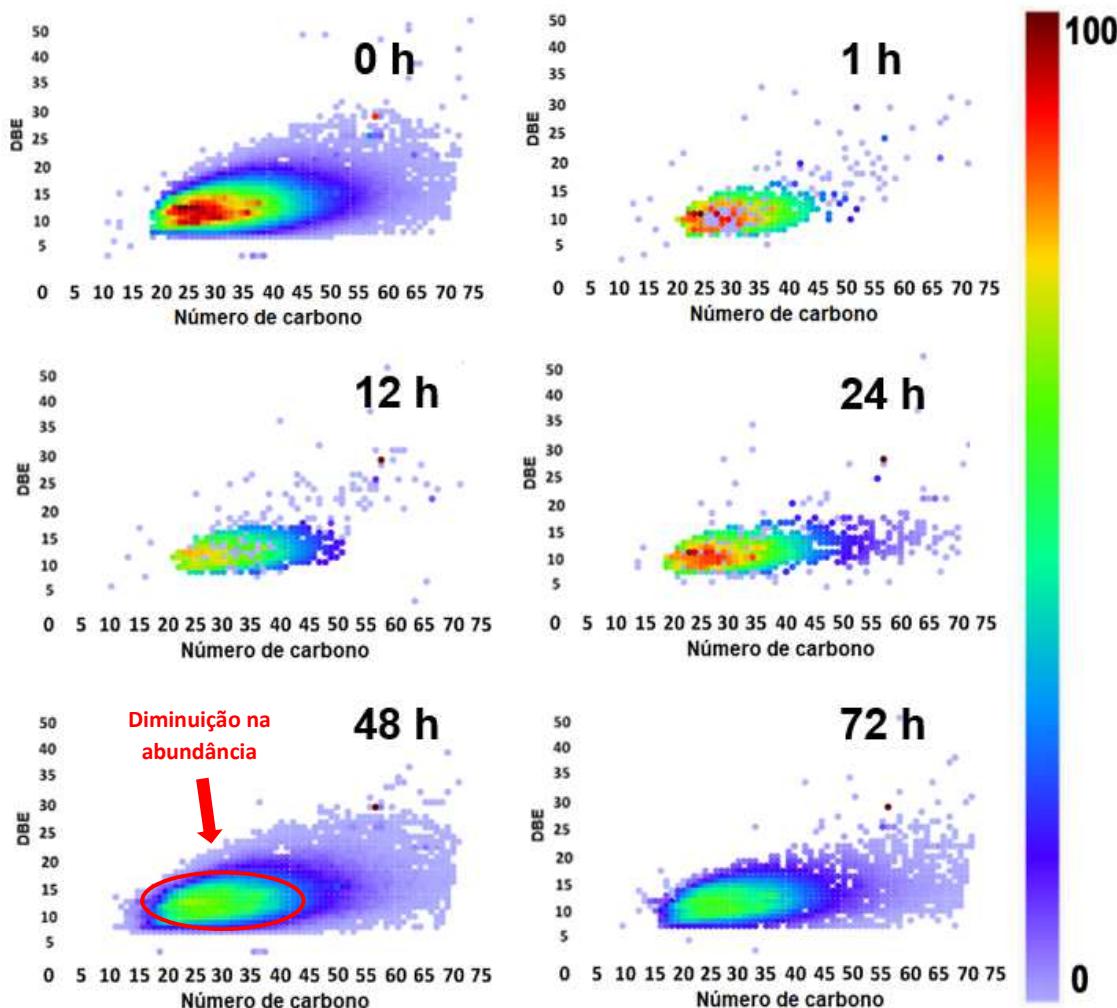
complexidade na composição química das resinas do óleo AM0453 depois de estarem em contato com o solo.

Os diagramas de DBE para a classe N₁ (Figura 37) ilustra a distribuição da classe, sendo observado que a região de compostos com maior abundância (C₂₀ até C₃₅ e DBE de 5 até 15) é resistente até o tempo das 48 h, tempo no qual, foi observado o aumento do número de compostos.

Esse comportamento, foi similar ao observado na classe N₁ das resinas do óleo UOSEAL 01 que interagiram com solo, embora fosse diferente ao observado com os compostos nitrogenados do óleo UOSEAL 01 que estiveram em contato com a areia, onde a faixa de compostos mais abundantes foi resistente às mudanças ocasionadas devido à exposição. A diferença descrita pode estar fundamentada no aumento da adsorção das resinas, produzida devido à presença de matéria orgânica em uma superfície de quartzo [6].

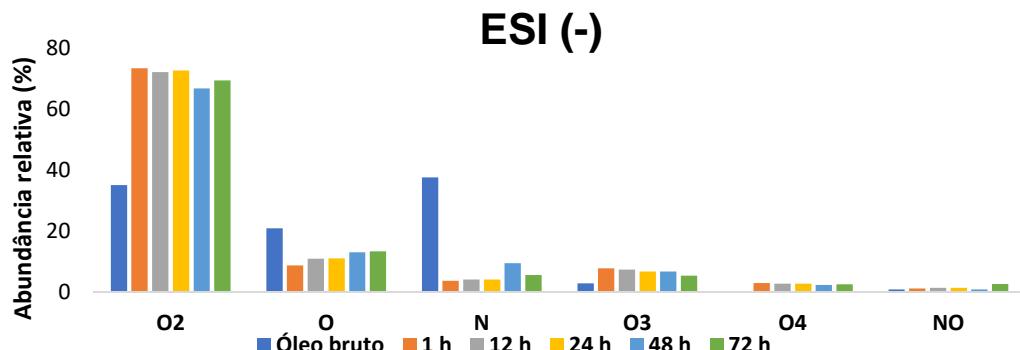
Para as outras classes no diagrama de classes, não foram observadas variações significativas, exceto para a espécie O₃ que diminui a abundância relativa nos tempos de 48 h e 72 h, sem diminuir ou aumentar o número de compostos atribuídos, que ficou na média de 550 para a classe O₃ em todos os tempos de interação avaliados.

Figura 37. Diagrama DBE da espécie N₁ no modo ESI(+) do óleo AM0453 após interagir com solo.



No modo ESI(-), foram identificadas as classes O₂, O₁, N₁, O₃, O₄ e NO (Figura 38). Sendo majoritária a espécie classe O₂ em todas as amostras de resinas que foram avaliadas, exceto nas resinas do óleo bruto (0 h), onde o valor da abundância foi de 35,1%. As abundâncias relativas da classe O₂ tiveram um leve decremento ao longo da interação com o solo, comportamento observados para os óleos UOSEAL 01 e AM0453. As classes O₁, O₃ e O₄ apresentaram tendências de decrescimento na abundância relativa.

Figura 38. Diagrama de classes ESI(-) do óleo AM0453 com solo.



No diagrama de DBE (Figura 40), ao longo do tempo, pode-se observar o aumento da população dos íons, além do aumento da abundância relativa de compostos com DBE = 5, na faixa de C₂₀ até C₃₅. Um exemplo dos ácidos naftênicos para a classe O₂ produzidos pela biodegradação de hidrocarbonetos cílicos é ilustrado na Figura 39.

Figura 39. Exemplo de compostos da classe O₂

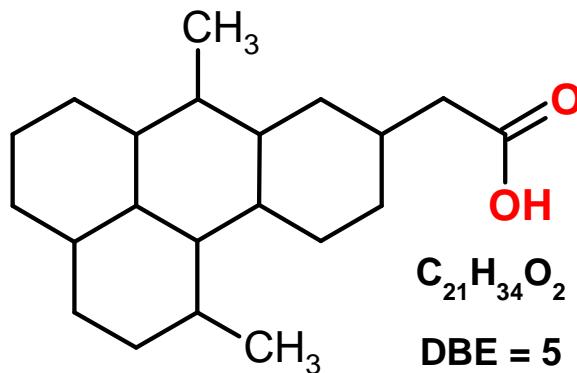
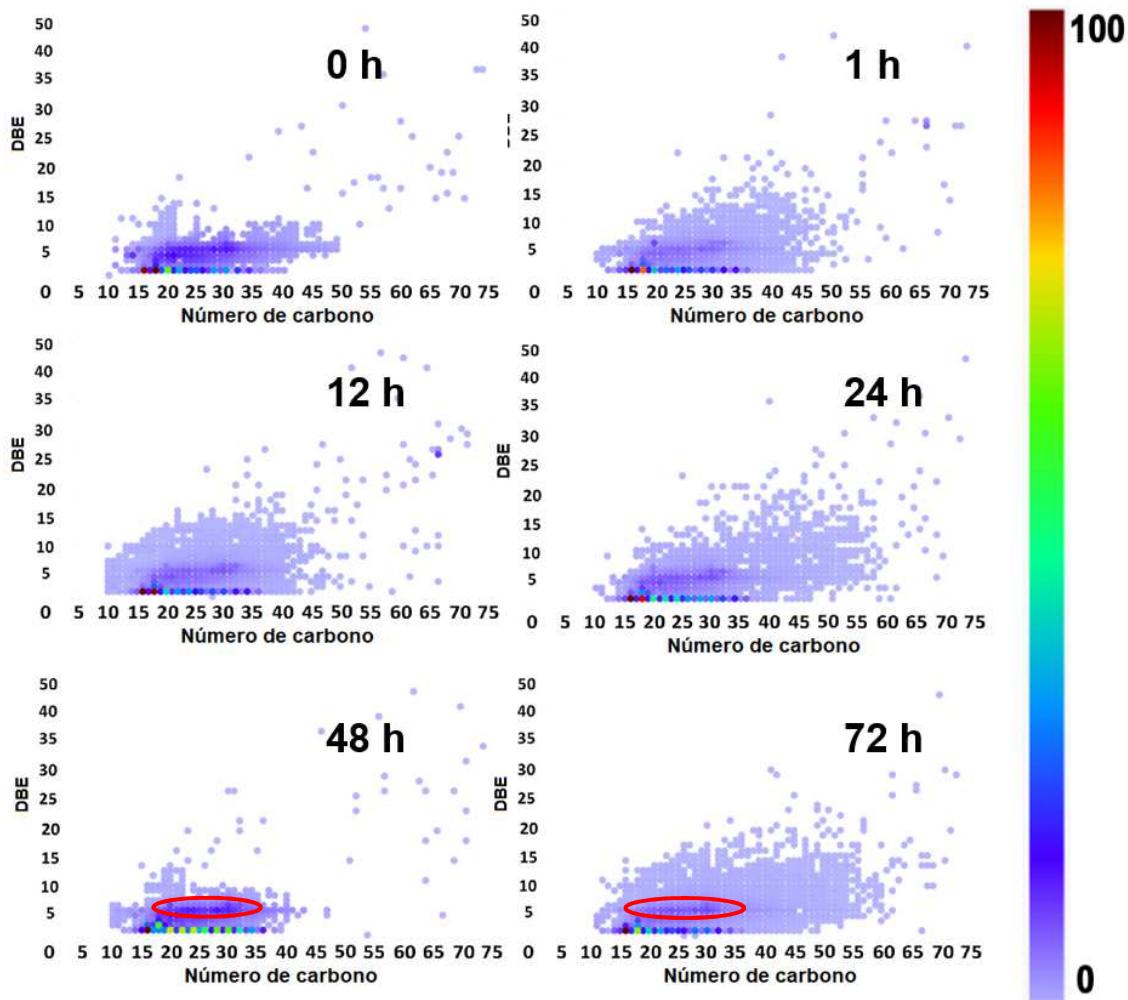


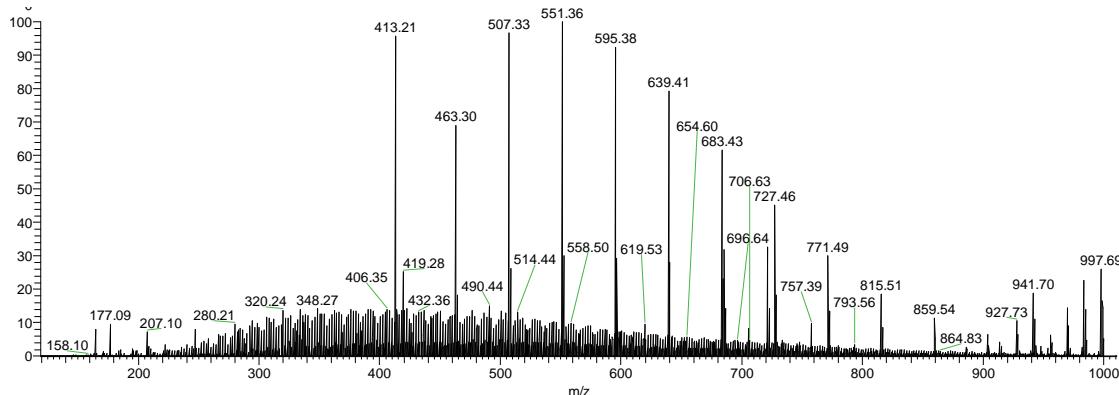
Figura 40. Diagrama DBE da espécie O₂ no modo ESI(-) do óleo AM0453 após interagir com solo.



4.4.4 Avaliação da fração resinóica do óleo AM0435 após interação com areia

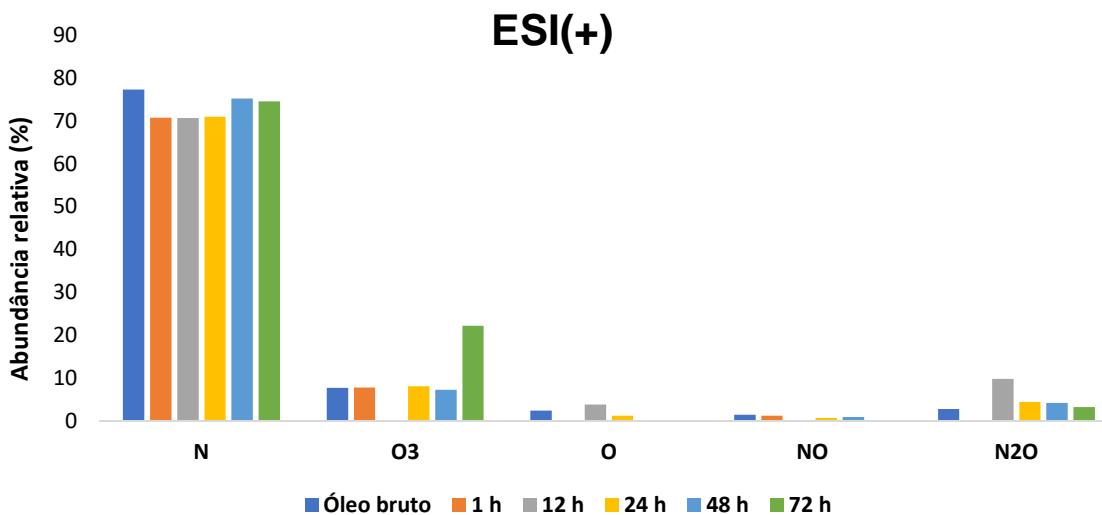
O espectro obtido no modo ESI(+), para as resinas do óleo AM0453 recuperado após interagir com areia durante 1 h (Figura 41), demonstra a população de íons característica de uma amostra complexa como as resinas, ainda assim, apresentou a série homóloga de 44 Da de diferença, que também foi observada nas resinas do óleo AM0453 que interagiram com o solo. Embora, esses compostos não foram observados nas análises feitas por ESI(+) para as resinas do óleo UOSEAL 01.

Figura 41. Espectro por ESI(+) da amostra 1 h de resinas do óleo AM0453 depois de interagir com areia.



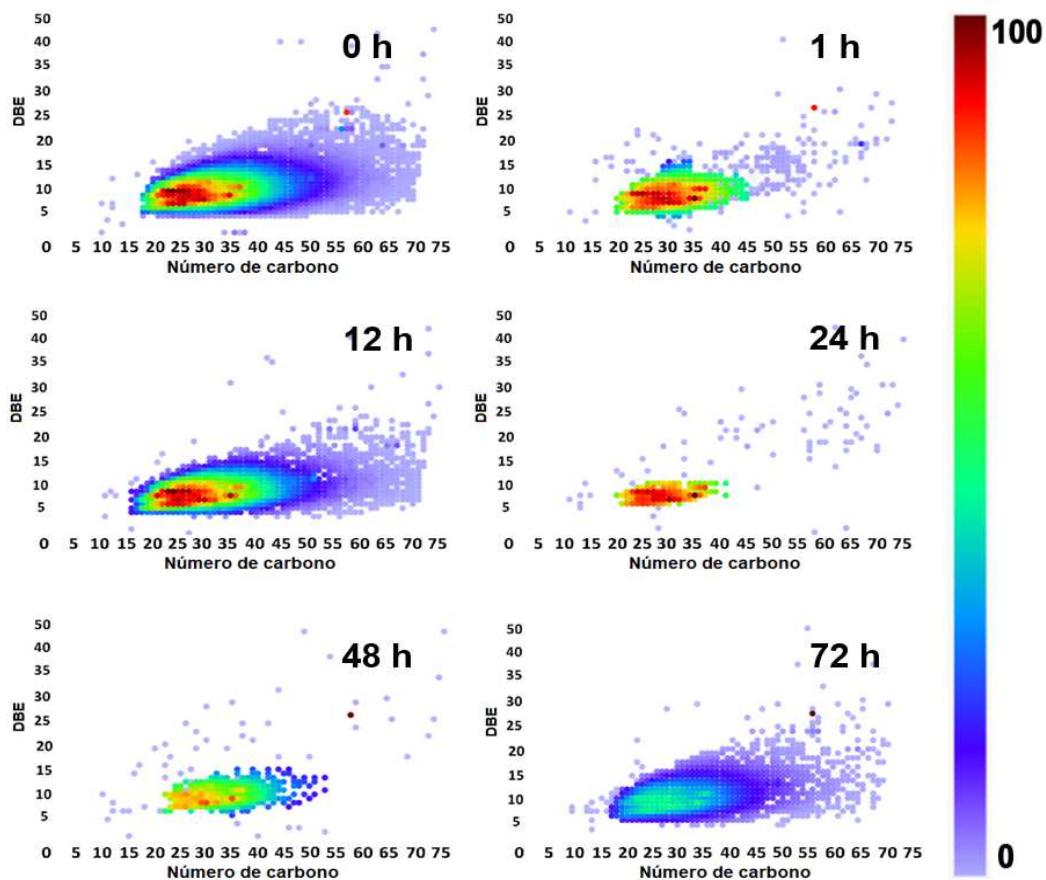
A partir do processamento dos espectros de massas foram encontradas as espécies moleculares para as classes N₁, O₃, O₁, NO e N₂O (Figura 42), sendo a espécie N₁ a classe majoritária para o óleo inicial (0 h) como para as resinas que estiveram em contato com a areia nos períodos de tempo determinado. A classe N₁ apresentou um leve aumento na abundância no tempo de 72 h, como também no número de compostos identificados nos tempos de 24 h e 72 h, isso, sem obter alguma variação notável em termos de abundância relativa ou número de compostos para as outras frações com nitrogênio.

Figura 42. Diagrama de classes ESI(+) do óleo AM0453 com areia.



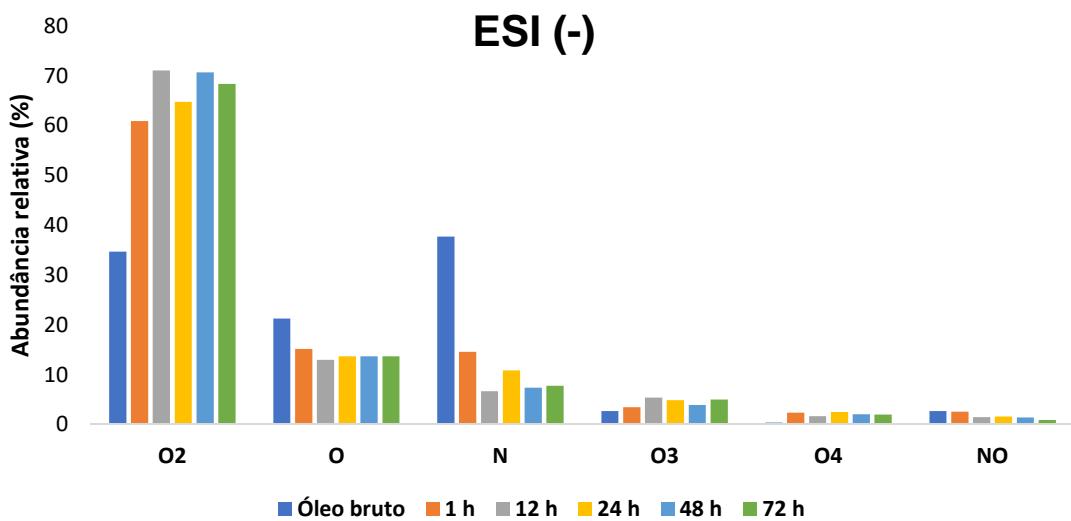
No diagrama DBE para a classe N₁ (Figura 43), foram observadas variações em termos de distribuição dos íons e abundância relativa de alguns compostos. Ao longo do tempo, é possível observar que os compostos na faixa de aproximadamente C₂₀ até C₃₅, e DBE de 5 até 12, tiveram resistência à interação com a areia, enquanto que nos tempos de 48 h e 72 h o decréscimo foi evidente, embora o aumento do número de íons foi encontrado. O comportamento aqui observado foi diferente em comparação com o observado nas resinas do óleo UOSEAL 01 após a interação de 72 horas com a areia, podendo relacionar assim, a diferenças na classe N₁ para dois óleos com distinto API, sendo que, um óleo pesado possui compostos nitrogenados mais aromáticos em comparação com um óleo leve [64], e isso provavelmente diferenciará o modo de interação dos compostos nitrogenados com uma matriz como solo ou areia.

Figura 43. Diagrama DBE da espécie N₁ no modo ESI(+) do óleo AM0453 após interagir com areia.



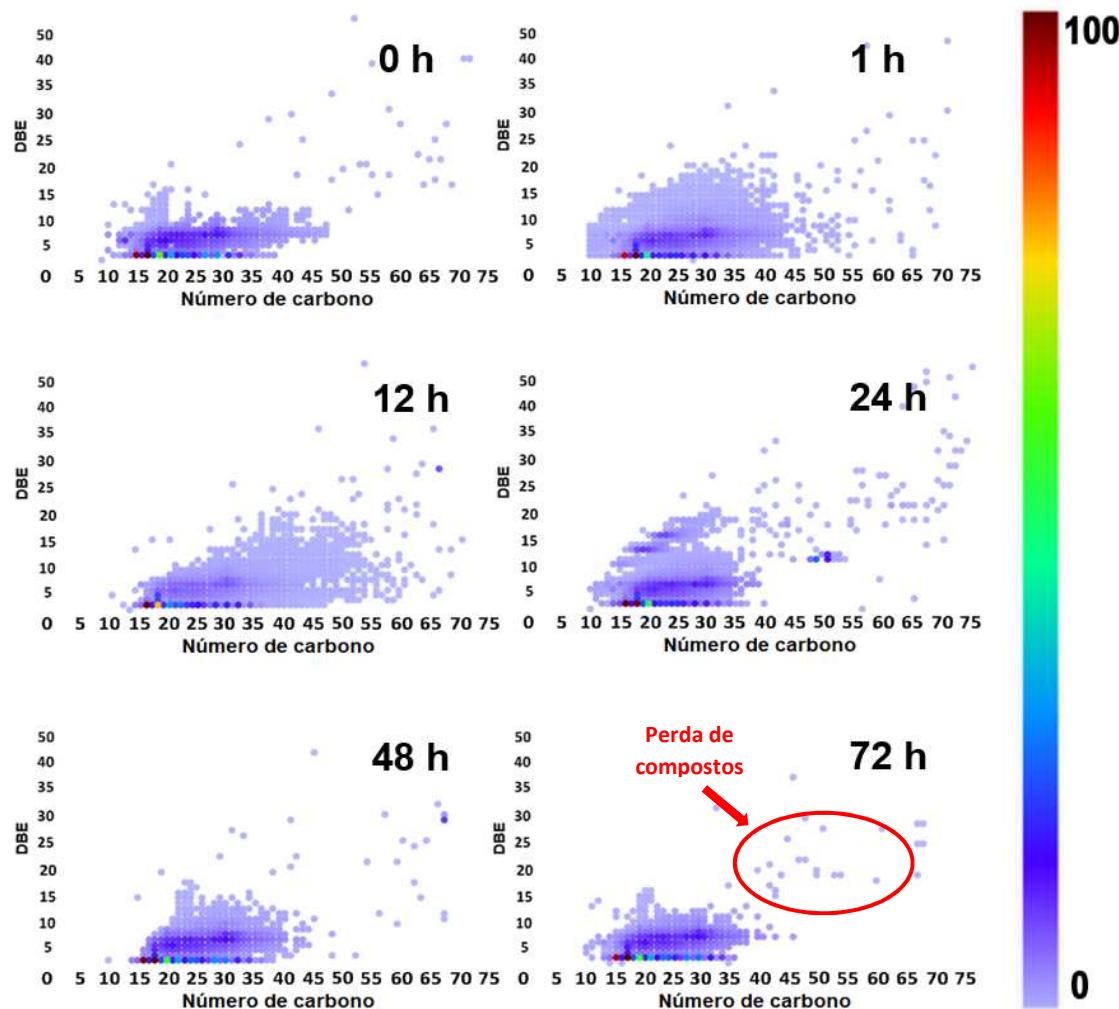
O processamento de dados usado na avaliação das resinas no modo negativo mostrou consistência para todas as amostras, sendo que quase todas as mesmas classes foram identificadas para o estudo com um óleo leve e outro pesado. Contudo, foi possível avaliar as variações específicas na abundância relativa e no número de compostos em cada tempo de exposição, no qual, os óleos estiveram em contato com o solo e a areia nas simulações feitas neste trabalho. As classes identificadas no modo ESI(-) foram: O₂, O₁, N₁, O₃, O₄ e NO, como mostrado no diagrama de classes da Figura 44. É possível avaliar um aumento na abundância relativa da classe O₂ e classe O₃.

Figura 44. Diagrama de classes ESI(-) do óleo AM0453 com areia.



A espécie O₄ teve um leve aumento na abundância relativa nos tempos de 48 h e 72 h, porém, sabe-se que essa classe aumenta em um óleo somente após períodos avançados de biodegradação [41]. O número de compostos da espécie O₂ apresenta uma constante diminuição, até chegar no número de 303 no tempo das 72 h, evidenciado no diagrama DBE para a classe O₂ (Figura 45), ainda assim, isso não foi evidenciado com mudanças em outras espécies químicas relacionadas diretamente com os ácidos carboxílicos, como por exemplo, álcoois e fenóis.

Figura 45. Diagrama DBE da espécie O₂ no modo ESI(-) do óleo AM0453 após interagir com areia.



Como alternativa ao processamento dos dados realizado no software PetroMS, foi feita uma avaliação exploratória no software Composer da Sierra Analytics. O processamento de uma amostra de resinas de petróleo após interação de 72 h com água de rio no modo ESI(+), deu as classes N₁ e N₂ como as de maior intensidade, quando para os dados obtidos por PetroMS foram as classes N₁ e O₁, porém, a abundância relativa foi de aproximadamente 90% na classe N₁ para os dois tipos de processamento, isto é, não teve alterações significativas nas classes majoritárias nessa amostra avaliada, de igual maneira, o diagrama DBE para a classe N₁ não teve modificações importantes.

5 CONCLUSÕES

Mediante o fracionamento SARA em microcoluna, foi possível separar, quantificar e avaliar o comportamento das frações SARA de um óleo pesado e um óleo mediano, em uma simulação de derrame em solo da região rural de São Cristóvão – SE e na areia de praia de Aracaju - SE.

A partir da técnica GC-FID foi feito o acompanhamento do *fingerprint* da série homologa dos saturados do óleo UOSEAL 01 e do óleo AM0453 nos diferentes tempos de avaliação, identificando-se a diminuição progressiva dos compostos mais voláteis para ambos óleos nos ambientes de solo e areia,

Através de Orbitrap-MS e ESI(\pm) foram avaliadas em 72 h as mudanças moleculares dos compostos com heteroátomos presentes nas resinas dos óleos UOSEAL 01 e AM0453, sendo evidenciadas tendências em espécies como N₁, O₁, O₃ e NO₂ no ESI(+) e em espécies como O₂, N₁, O₁, O₃ e O₄ no ESI(-).

No presente trabalho de investigação molecular de um derrame de petróleo em ambientes terrestres, foram determinantes as características intrínsecas do solo e da areia no comportamento das frações SARA, no momento de avaliar as mudanças nos hidrocarbonetos e os compostos com heteroátomos, tudo isso, usando técnicas de separação clássicas como a cromatografia líquida e técnicas de última tecnologia como a espectrometria de massas de ultra-alta resolução.

De modo geral, o presente trabalho pode ser aplicado para avaliar as frações do petróleo que possam interagir com uma faixa ampla de solos de regiões petrolíferas ou ambientes costeiros, com o objetivo de caracterizar as mudanças dos compostos que apresentam riscos para a saúde dos humanos e a natureza dos ecossistemas, visando assim, bases para propor métodos de remediação rápidos e efetivos.

6 PERSPECTIVAS

- Otimizar o uso da técnica de espectrometria de massas e ionização ESI(\pm) para gerar dados confiáveis que permitam fazer uma caracterização mais abrangente dos compostos polares do petróleo envolvidos em um derrame.
- Fazer o acompanhamento da fração de aromáticos através de técnicas de ionização a pressão atmosférica (APPI, EASI) e avaliar as possíveis mudanças dos compostos tóxicos;
- Caracterizar microbiologicamente o solo de estudo, para estabelecer o tipo de micro-organismos que possam degradar os óleos derramados.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Wu, M.; Li, W.; Dick, W.A.; Ye, X.; Chen, K.; Kost, D.; Chen, L. Bioremediation of Hydrocarbon Degradation in a Petroleum-Contaminated Soil and Microbial Population and Activity Determination. *Chemosphere*, **2017**, 169, 124–130.
- [2] Jung, D.; Kim, J.-A.; Park, M.-S.; Yim, U.H.; Choi, K. Human Health and Ecological Assessment Programs for Hebei Spirit Oil Spill Accident of 2007: Status, Lessons, and Future Challenges. *Chemosphere*, **2017**, 173, 180–189.
- [3] Finkel, M.L. The Impact of Oil Sands on the Environment and Health. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, **2018**, 3, 52–55.
- [4] Kamiński, M.; Gudebska, J.; Górecki, T.; Kartanowicz, R. Optimized Conditions for Hydrocarbon Group Type Analysis of Base Oils by Thin-Layer Chromatography–Flame Ionisation Detection. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 991, 255–266.
- [5] Khalladi, R.; Benhabiles, O.; Bentahar, F.; Moulaï-Mostefa, N. Surfactant Remediation of Diesel Fuel Polluted Soil. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 164, 1179–1184.
- [6] Wu, G.; Zhu, X.; Ji, H.; Chen, D. Molecular Modeling of Interactions between Heavy Crude Oil and the Soil Organic Matter Coated Quartz Surface. *Chemosphere*, **2015**, 119, 242–249.
- [7] Whitby, C. Microbial Naphthenic Acid Degradation. In *Advances in Applied Microbiology*; Elsevier, **2010**; Vol. 70, pp. 93–125.
- [8] Rodgers, R.P.; McKenna, A.M. Petroleum Analysis. *Anal. Chem.*, **2011**, 83, 4665–4687.
- [9] Marshall, A.G.; Hendrickson, C.L.; Jackson, G.S. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Primer. *Mass Spectrom. Rev.*, **1998**, 17, 1–35.
- [10] Pudenzi, M.A.; Santos, J.M.; Wisniewski, A.; Eberlin, M.N. Comprehensive Characterization of Asphaltenes by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Precipitated under Different *n*-Alkanes Solvents. *Energy Fuels*, **2018**, 32, 1038–1046.
- [11] Speight, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth Edition*; CRC Press, **2014**.
- [12] Riazi, M.R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*; ASTM International: W. Conshohocken, PA, **2005**.
- [13] *Handbook of Oil Spill Science and Technology*; Fingas, M., Ed.; 1. ed.; Wiley: Hoboken, NJ, **2015**.

- [14] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, 2014. Produção de Petróleo e Gás Natural por Campo. Disponível em: <http://www.bdep.gov.br/?id=441>. Acesso em: 28/11/2018
- [15] Bizzi, L.A. *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas & SIG*; Serviço Geológico do Brasil, CPRM, Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Minas e Metalurgia, **2003**.
- [16] Tissot, B.P.; Welte, D.H. *Petroleum Formation and Occurrence*; 2nd, rev. and enl. ed ed.; Springer-Verlag: Berlin ; New York, **1984**.
- [17] Oil Spill Science and Technology: Prevention, Response, and Cleanup; Fingas, M.F., Ed.; Elsevier/Gulf Professional Pub: Burlington, MA, **2011**.
- [18] Fingas, M. *The Basics of Oil Spill Cleanup, Third Edition*; CRC Press, **2012**.
- [19] Speight, J.G. *Bioremediation of Petroleum and Petroleum Products*; Scrivener/Wiley: Beverly, MA, **2012**.
- [20] Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification; Wang, Z.; Stout, S.A., Eds.; Elsevier/Academic Press: Amsterdam ; Boston, MA, **2007**.
- [21] Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*; Cengage Learning, **2013**.
- [22] Santos, J.M.; Santos, F.M.L.; Eberlin, M.N.; Wisniewski, A. Advanced Aspects of Crude Oils Correlating Data of Classical Biomarkers and Mass Spectrometry Petroleomics. *Energy Fuels*, **2017**, 31, 1208–1217.
- [23] Bayona, J.M.; Domínguez, C.; Albaigés, J. Analytical Developments for Oil Spill Fingerprinting. *Trends Environ. Anal. Chem.*, **2015**, 5, 26–34.
- [24] Eiserbeck, C.; Nelson, R.K.; Grice, K.; Curiale, J.; Reddy, C.M. Comparison of GC–MS, GC–MRM–MS, and GC \times GC to Characterise Higher Plant Biomarkers in Tertiary Oils and Rock Extracts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2012**, 87, 299–322.
- [25] Gros, J.; Nabi, D.; Dimitriou-Christidis, P.; Rutler, R.; Arey, J.S. Robust Algorithm for Aligning Two-Dimensional Chromatograms. *Anal. Chem.*, **2012**, 84, 9033–9040.
- [26] Parastar, H.; Radović, J.R.; Jalali-Heravi, M.; Diez, S.; Bayona, J.M.; Tauler, R. Resolution and Quantification of Complex Mixtures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Heavy Fuel Oil Sample by Means of GC \times GC-TOFMS Combined to Multivariate Curve Resolution. *Anal. Chem.*, **2011**, 83, 9289–9297.
- [27] Zubair, A.; Pappoe, M.; James, L.A.; Hawboldt, K. Development, Optimization, Validation and Application of Faster Gas Chromatography – Flame Ionization Detector Method for the Analysis of Total Petroleum Hydrocarbons in Contaminated Soils. *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1425, 240–248.

- [28] Jeon, S.-K.; Kwon, D.; Lee, S. Identification of Weathered Multiple Petroleum Products in Contaminated Soils by Characterizing Unresolved Complex Mixture Hump in Gas Chromatograph Data. *Sci. Total Environ.*, **2017**, 607–608, 42–52.
- [29] *Analytical Advances for Hydrocarbon Research*; Hsu, C.S., Ed.; Springer US: Boston, MA, **2003**.
- [30] Hsu, C.S.; Hendrickson, C.L.; Rodgers, R.P.; McKenna, A.M.; Marshall, A.G. Petroleomics: Advanced Molecular Probe for Petroleum Heavy Ends. *J. Mass Spectrom.*, **2011**, 46, 337–343.
- [31] Fenn, J.; Mann, M.; Meng, C.; Wong, S.; Whitehouse, C. Electrospray Ionization for Mass Spectrometry of Large Biomolecules. *Science*, **1989**, 246, 64–71.
- [32] Pereira, R.C.L.; Simas, R.C.; Corilo, Y.E.; Vaz, B.G.; Klitzke, C.F.; Schmidt, E.M.; Pudenzi, M.A.; Silva, R.M.C.F.; Moraes, E.T.; Bastos, W.L.; Eberlin, M.N.; Nascimento, H.D.L. Precision in Petroleomics via Ultrahigh Resolution Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, **2013**, 27, 7208–7216.
- [33] Vaz, B.G.; Silva, R.C.; Klitzke, C.F.; Simas, R.C.; Lopes Nascimento, H.D.; Pereira, R.C.L.; Garcia, D.F.; Eberlin, M.N.; Azevedo, D.A. Assessing Biodegradation in the Llanos Orientales Crude Oils by Electrospray Ionization Ultrahigh Resolution and Accuracy Fourier Transform Mass Spectrometry and Chemometric Analysis. *Energy Fuels*, **2013**, 27, 1277–1284.
- [34] Silvestro, L.; Tarcomnicu, I.; Rizea, S. Matrix Effects in Mass Spectrometry Combined with Separation Methods — Comparison HPLC, GC and Discussion on Methods to Control These Effects. In *Tandem Mass Spectrometry - Molecular Characterization*; Coelho, A.V., Ed.; InTech, **2013**.
- [35] Silvestro, L.; Tarcomnicu, I.; Rizea, S. Matrix Effects in Mass Spectrometry Combined with Separation Methods — Comparison HPLC, GC and Discussion on Methods to Control These Effects. In *Tandem Mass Spectrometry - Molecular Characterization*; Coelho, A.V., Ed.; InTech, **2013**.
- [36] Makarov, A. Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis. *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 1156–1162.
- [37] Schmidt, E.M.; Pudenzi, M.A.; Santos, J.M.; Angolini, C.F.F.; Pereira, R.C.L.; Rocha, Y.S.; Denisov, E.; Damoc, E.; Makarov, A.; Eberlin, M.N. Petroleomics via Orbitrap Mass Spectrometry with Resolving Power above 1 000 000 at m/z 200. *RSC Adv.*, **2018**, 8, 6183–6191.
- [38] Zubarev, R.A.; Makarov, A. Orbitrap Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, **2013**, 85, 5288–5296.
- [39] Vanini, G.; Pereira, V.B.; Romão, W.; Gomes, A.O.; Oliveira, L.M.S.L.; Dias, J.C.M.; Azevedo, D.A. Analytical Advanced Techniques in the Molecular-

Level Characterization of Brazilian Crude Oils. *Microchem. J.*, **2018**, *137*, 111–118.

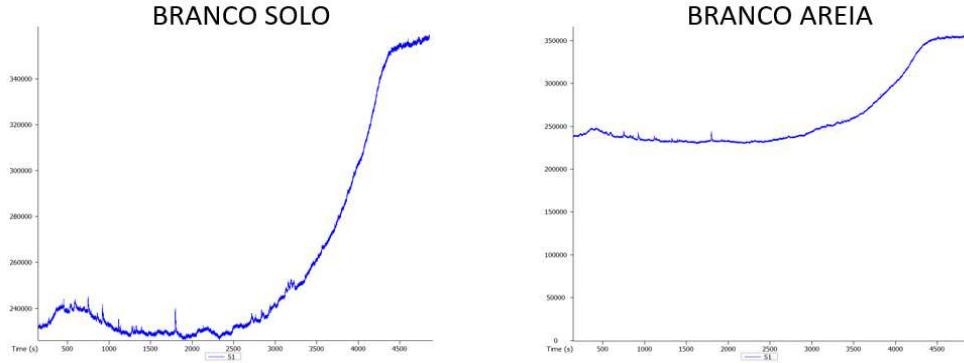
- [40] Huba, A.K.; Huba, K.; Gardinali, P.R. Understanding the Atmospheric Pressure Ionization of Petroleum Components: The Effects of Size, Structure, and Presence of Heteroatoms. *Sci. Total Environ.*, **2016**, *568*, 1018–1025.
- [41] Wang, J.; Zhang, X.; Li, G. Detailed Characterization of Polar Compounds of Residual Oil in Contaminated Soil Revealed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Chemosphere*, **2011**, *85*, 609–615.
- [42] Vazquez, D.; Mansoori, G.A. Identification and Measurement of Petroleum Precipitates. *J. Pet. Sci. Eng.*, **2000**, *26*, 49–55.
- [43] Ashoori, S.; Sharifi, M.; Masoumi, M.; Mohammad Salehi, M. The Relationship between SARA Fractions and Crude Oil Stability. *Egypt. J. Pet.*, **2017**, *26*, 209–213.
- [44] De Jesus, L.V. "Dinâmica das praias (Artistas e Atalaia) e da linha de costa contígua à desembocadura do rio Sergipe, Aracaju, Sergipe". *Diss. Mestrado. Univ. Fed. Sergipe. Depto. Geociências. São Cris. SE. Bras.*, p. 98, **2013**.
- [45] S. S. V. Da Silva, "Avaliação da metodologia de classificação SARA de óleos brutos e estudo da redução de escala," *Diss. Mestrado. Univ. Fed. Sergipe. Depto. Química. São Cris. SE. Bras.*, p. 113, **2016**.
- [46] Li, X.; Du, Y.; Wu, G.; Li, Z.; Li, H.; Sui, H. Solvent Extraction for Heavy Crude Oil Removal from Contaminated Soils. *Chemosphere*, **2012**, *88*, 245–249.
- [47] Zhu, X.; Chen, D.; Wu, G. Molecular Dynamic Simulation of Asphaltene Co-Aggregation with Humic Acid during Oil Spill. *Chemosphere*, **2015**, *138*, 412–421.
- [48] Haghollahi, A.; Fazaelipoor, M.H.; Schaffie, M. The Effect of Soil Type on the Bioremediation of Petroleum Contaminated Soils. *J. Environ. Manage.*, **2016**, *180*, 197–201.
- [49] Azevedo, D. de A.; Silva, T.F. da; Silva, D.B. da. Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfaltênicas. *Quím. Nova*, **2009**, *32*, 1770–1776.
- [50] Ramírez, J.; Merlano, A.; Lacayo, J.; Osorio, A.F.; Molina, A. A Model for the Weathering of Colombian Crude Oils in the Colombian Caribbean Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **2017**, *125*, 367–377.
- [51] Kotzakoulakis, K.; George, S.C. Predicting the Weathering of Fuel and Oil Spills: A Diffusion-Limited Evaporation Model. *Chemosphere*, **2018**, *190*, 442–453.

- [52] Islam, A.; Cho, Y.; Yim, U.H.; Shim, W.J.; Kim, Y.H.; Kim, S. The Comparison of Naturally Weathered Oil and Artificially Photo-Degraded Oil at the Molecular Level by a Combination of SARA Fractionation and FT-ICR MS. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, 263, 404–411.
- [53] Wang, J.; Zhang, X.; Li, G. Detailed Characterization of Polar Compounds of Residual Oil in Contaminated Soil Revealed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Chemosphere*, **2011**, 85, 609–615.
- [54] Huba, A.K.; Gardinali, P.R. Characterization of a Crude Oil Weathering Series by Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry Using Multiple Ionization Modes. *Sci. Total Environ.*, **2016**, 563–564, 600–610.
- [55] Wilcke, W.; Kiesewetter, M.; Musa Bandowe, B.A. Microbial Formation and Degradation of Oxygen-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (OPAHs) in Soil during Short-Term Incubation. *Environ. Pollut.*, **2014**, 184, 385–390.
- [56] Cho, Y.; Birdwell, J.E.; Hur, M.; Lee, J.; Kim, B.; Kim, S. Extension of the Analytical Window for Characterizing Aromatic Compounds in Oils Using a Comprehensive Suite of High-Resolution Mass Spectrometry Techniques and Double Bond Equivalence versus Carbon Number Plot. *Energy Fuels*, **2017**, 31, 7874–7883.
- [57] Panda, S.K.; Alawani, N.A.; Lajami, A.R.; Al-Qunaysi, T.A.; Muller, H. Characterization of Aromatic Hydrocarbons and Sulfur Heterocycles in Saudi Arabian Heavy Crude Oil by Gel Permeation Chromatography and Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry. *Fuel*, **2019**, 235, 1420–1426.
- [58] Hallmann, C.; Schwark, L.; Grice, K. Community Dynamics of Anaerobic Bacteria in Deep Petroleum Reservoirs. *Nat. Geosci.*, **2008**, 1, 588–591.
- [59] Zhang, L. Vacuum Desorption of Light Hydrocarbons Adsorbed on Soil Particles: A New Method in Geochemical Exploration for Petroleum. *The American Association of Petroleum Geologists*. **2003**.
- [60] Tianjian, R.; Jianping, C. Hydrogen Stripping of Absorbed Hydrocarbons in Soil Sample a New Method in Geochemical Exploration for Oil and Gas. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, Vol. 5, Nos 1~, pp. 5--7, **1991**.
- [61] Bayona, J.M.; Domínguez, C.; Albaiges, J. Analytical Developments for Oil Spill Fingerprinting. *Trends Environ. Anal. Chem.*, **2015**, 5, 26–34.
- [62] Martins, L.L.; Pudenzi, M.A.; da Cruz, G.F.; Nascimento, H.D.L.; Eberlin, M.N. 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*, **2017**, 31, 6649–6657.

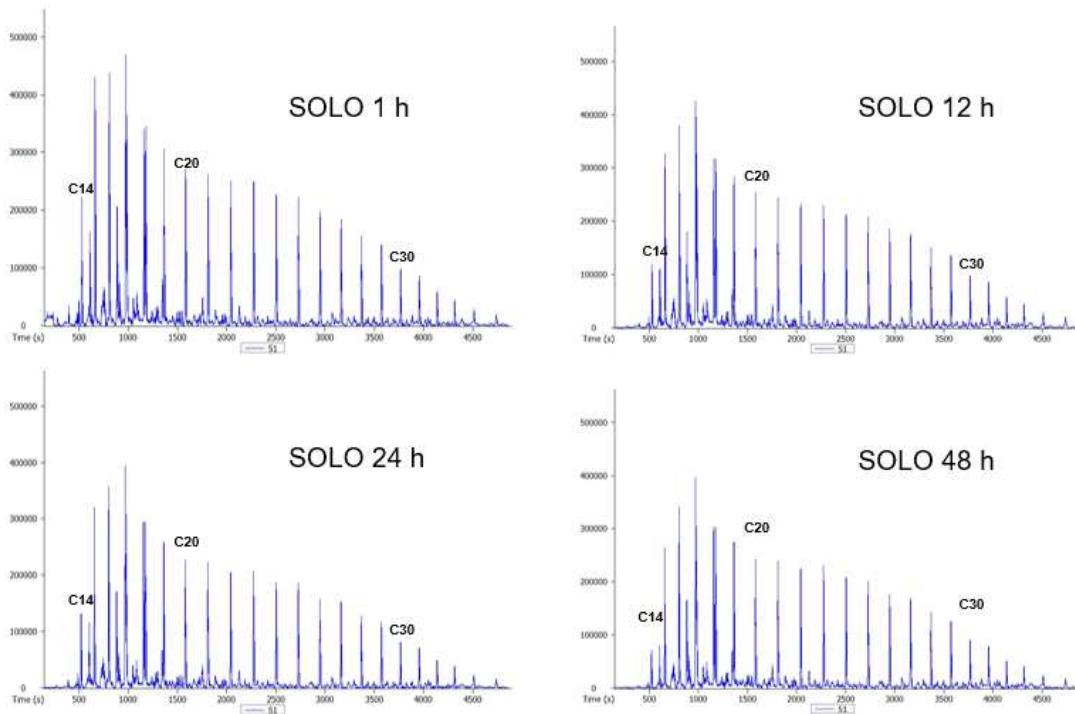
- [63] Liao, Y.; Shi, Q.; Hsu, C.S.; Pan, Y.; Zhang, Y. Distribution of Acids and Nitrogen-Containing Compounds in Biodegraded Oils of the Liaohe Basin by Negative Ion ESI FT-ICR MS. *Org. Geochem.*, **2012**, *47*, 51–65.
- [64] Santos, J.; Vete, A.; Wisniewski, A.; Eberlin, M.; Schrader, W. Comparing Crude Oils with Different API Gravities on a Molecular Level Using Mass Spectrometric Analysis. Part 2: Resins and Asphaltenes. *Energies*, **2018**, *11*, 2767.
- [65] Oldenburg, T.B.P.; Larter, S.R.; Huang, H. Nutrient Supply during Subsurface Oil BiodegradationAvailability of Petroleum Nitrogen as a Nutrient Source for Subsurface Microbial Activity. *Energy Fuels*, **2006**, *20*, 2079–2082.
- [66] Hughey, C.A.; Minardi, C.S.; Galasso-Roth, S.A.; Paspalof, G.B.; Mapolelo, M.M.; Rodgers, R.P.; Marshall, A.G.; Ruderman, D.L. Naphthenic Acids as Indicators of Crude Oil Biodegradation in Soil, Based on Semi-Quantitative Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2008**, *22*, 3968–3976.

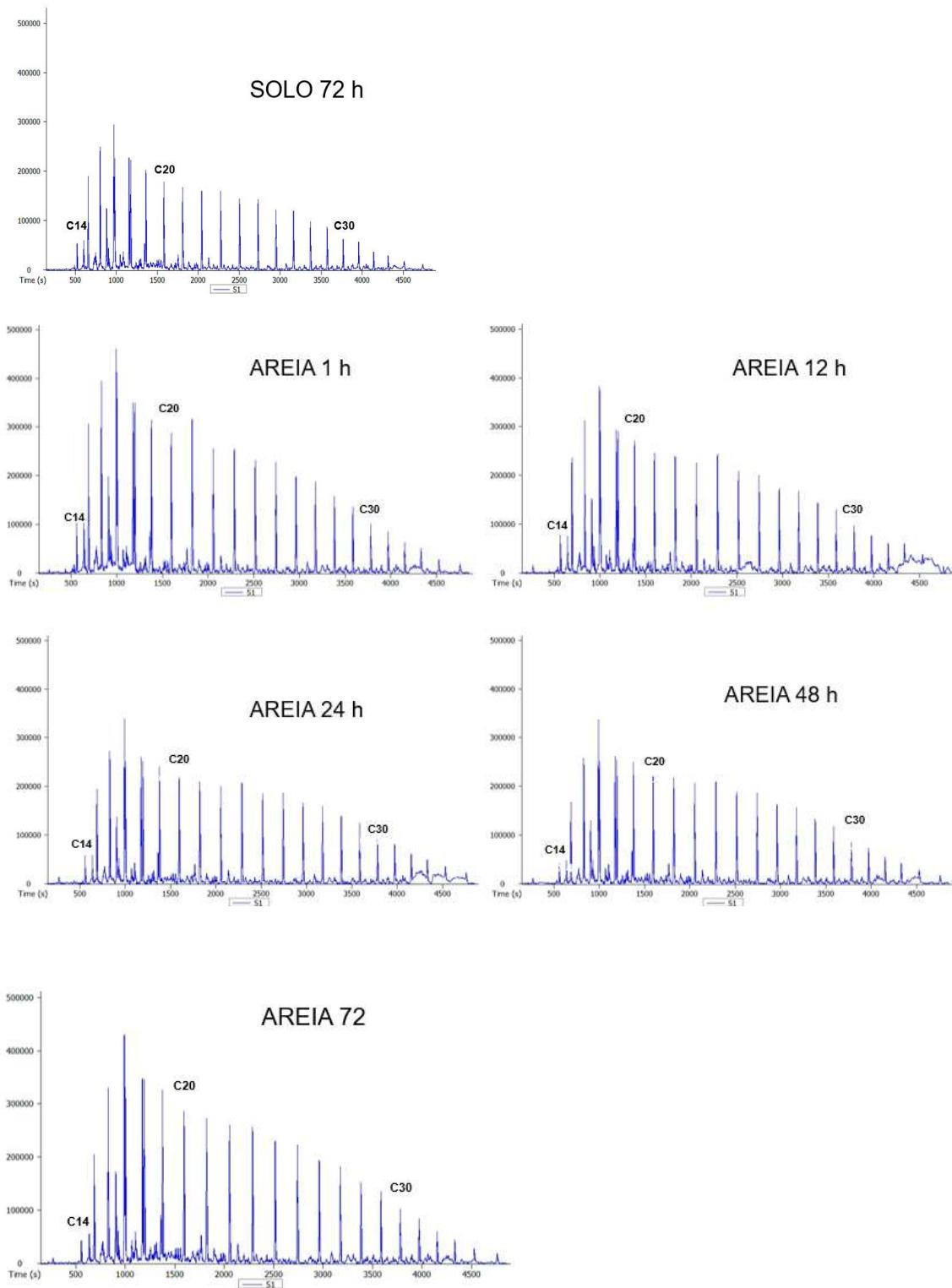
8. APÊNDICE

I. Perfis cromatográficos dos brancos do solvente de extração no solo e na areia.

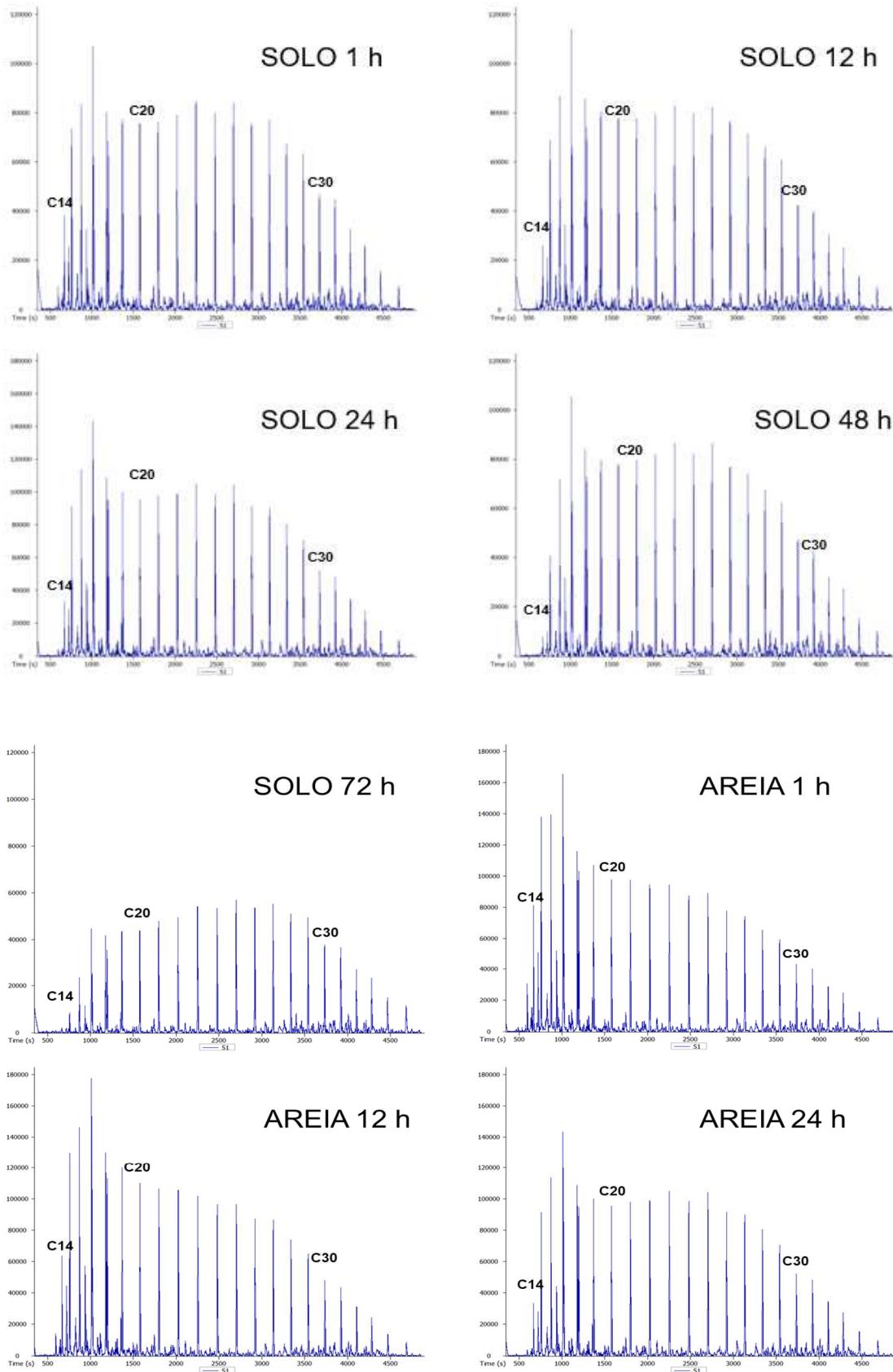


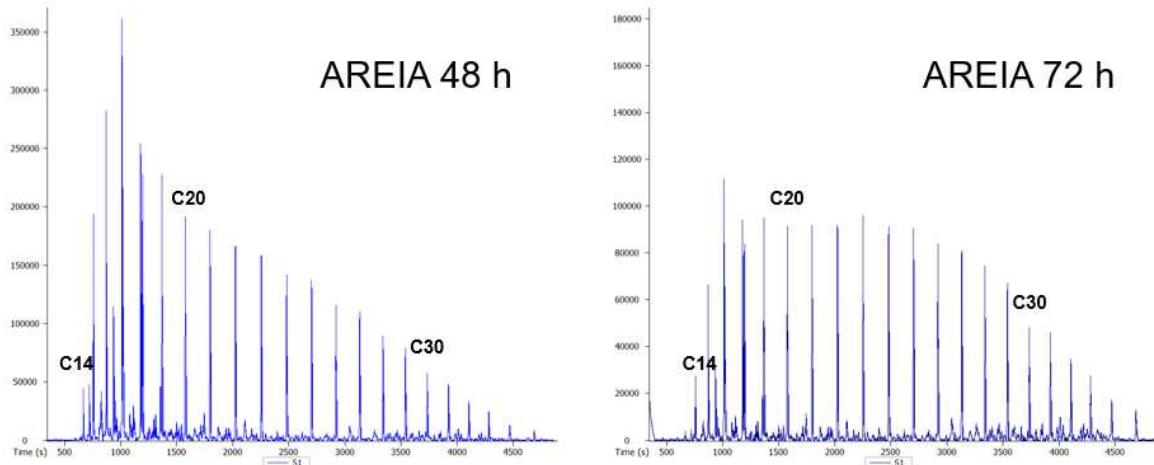
II. Perfis cromatográfico dos saturados do óleo UOSEAL 01 em cada um dos tempos de interação com solo e areia.



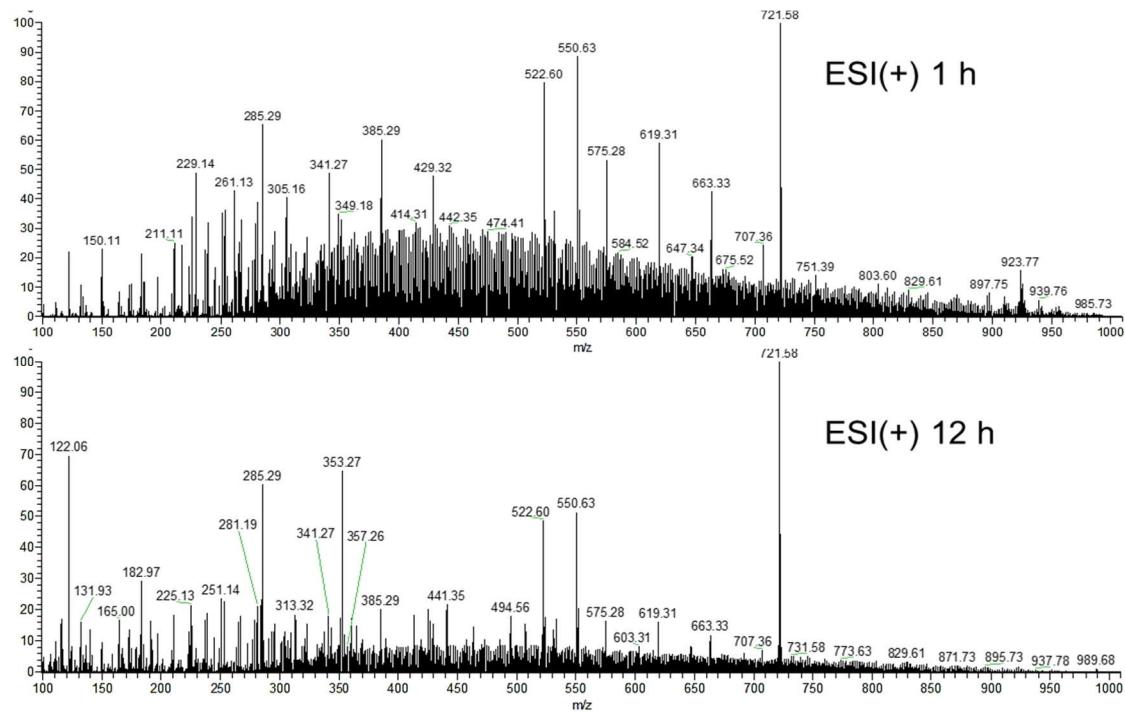


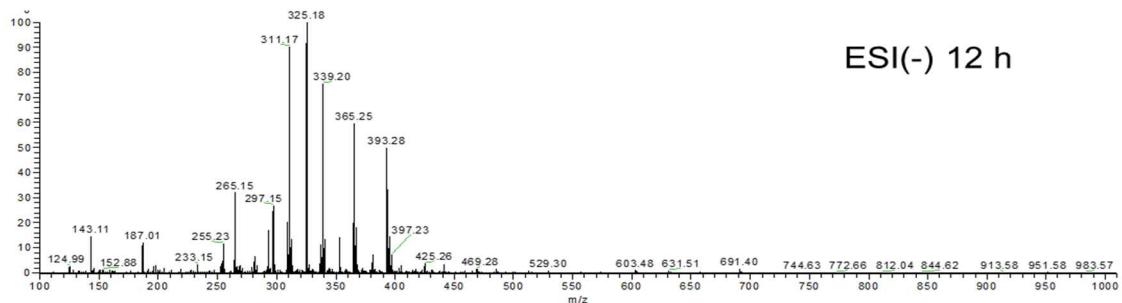
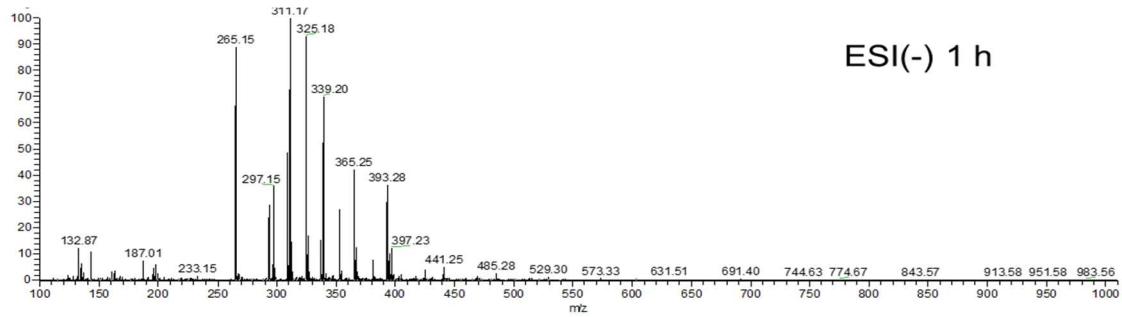
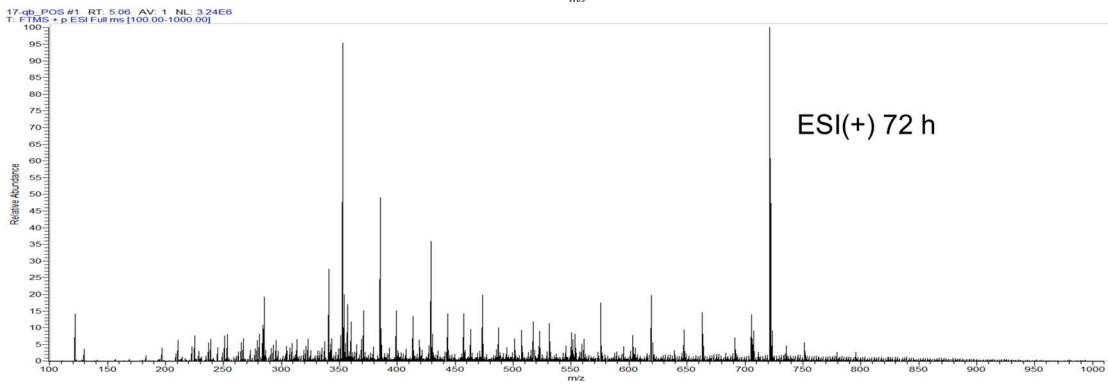
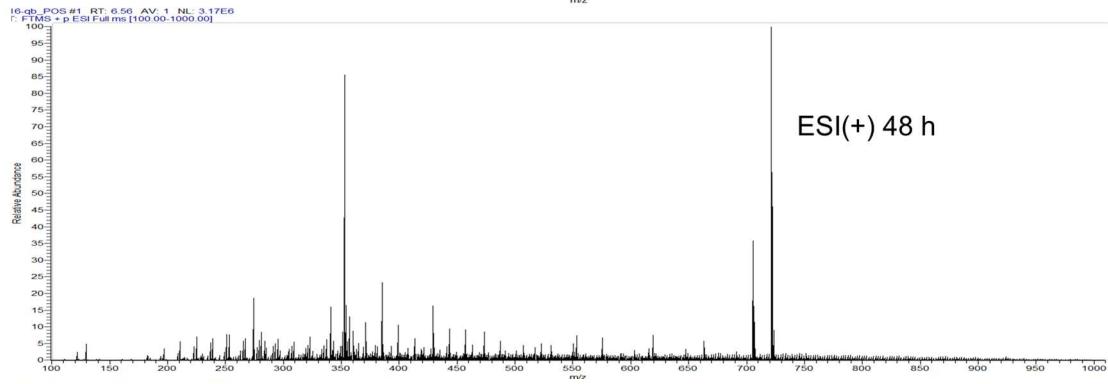
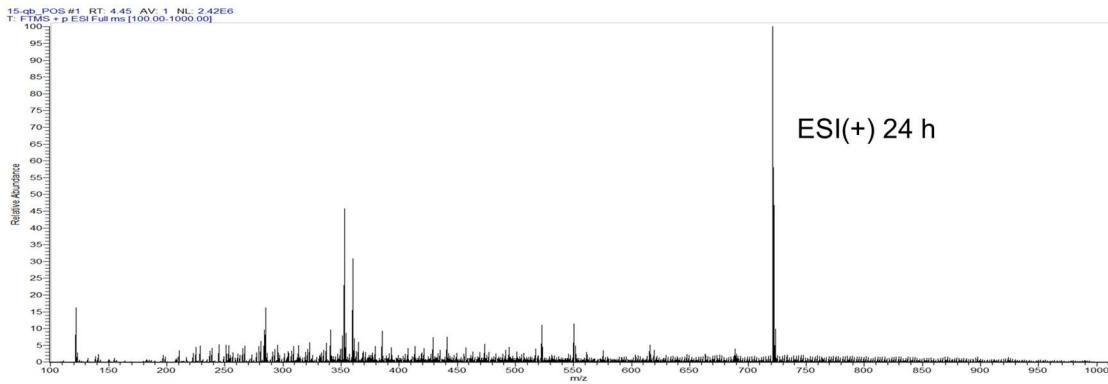
III. Perfis cromatográfico dos saturados do óleo AM0453 em cada um dos tempos de interação com solo e areia.

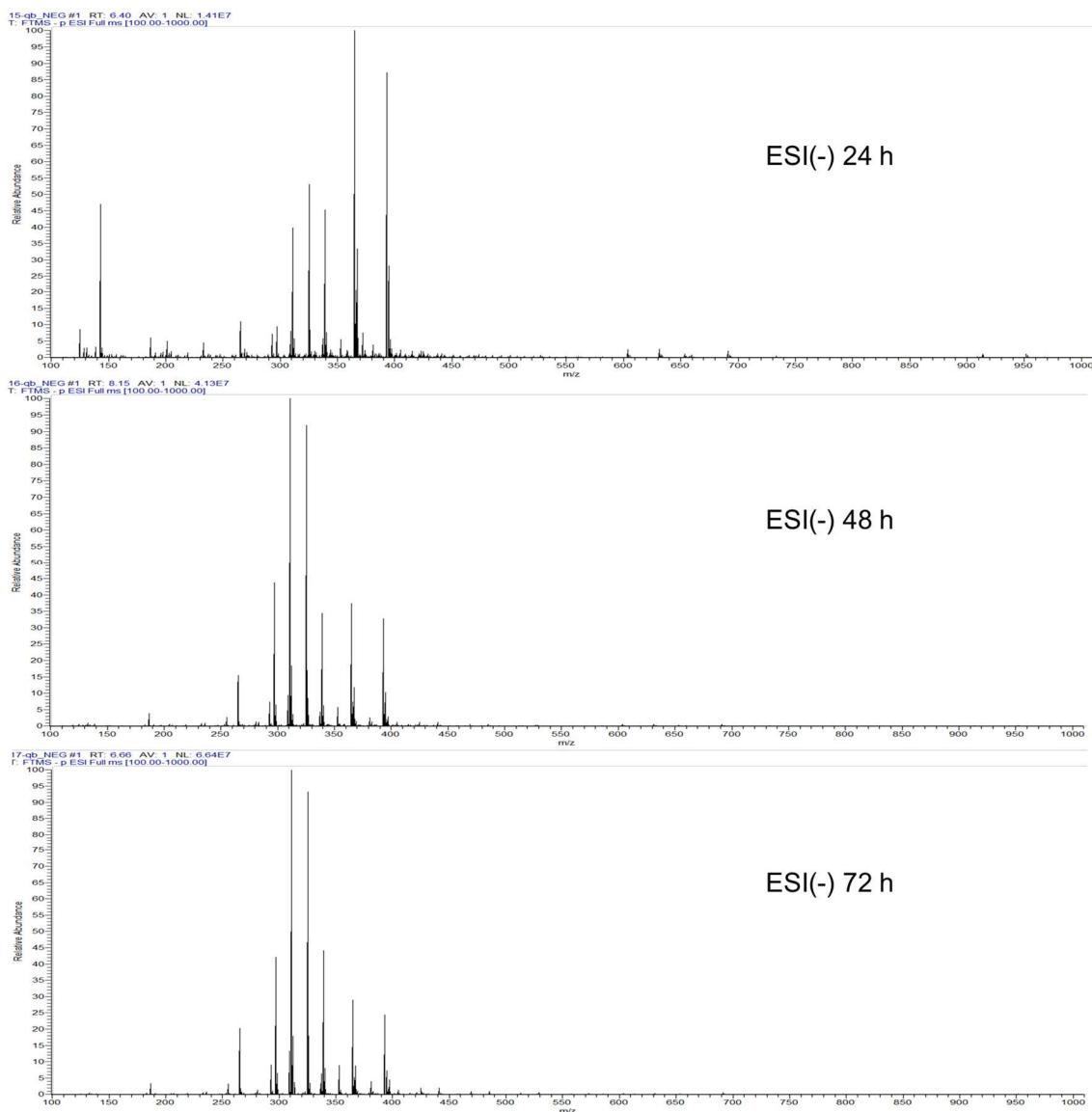




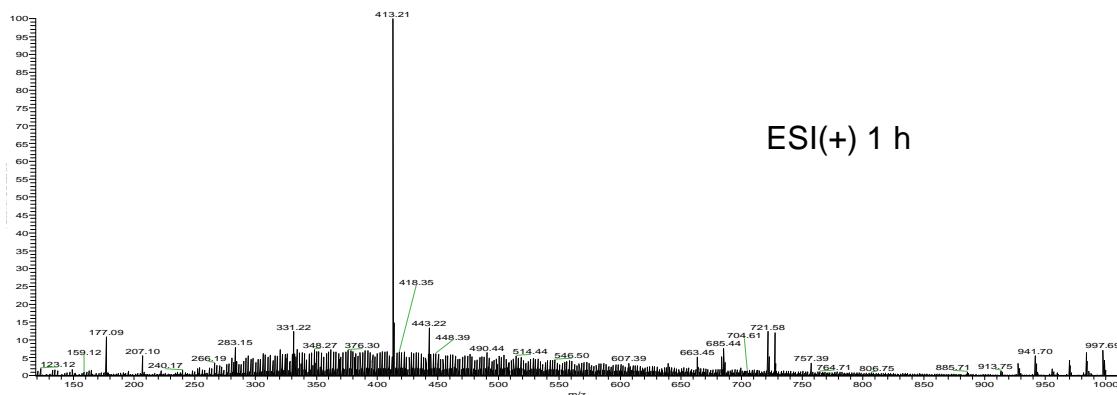
IV. Espectros de massas das resinas obtidas por ESI (\pm) para cada um dos tempos de interação do solo com o óleo UOSEAL 01.

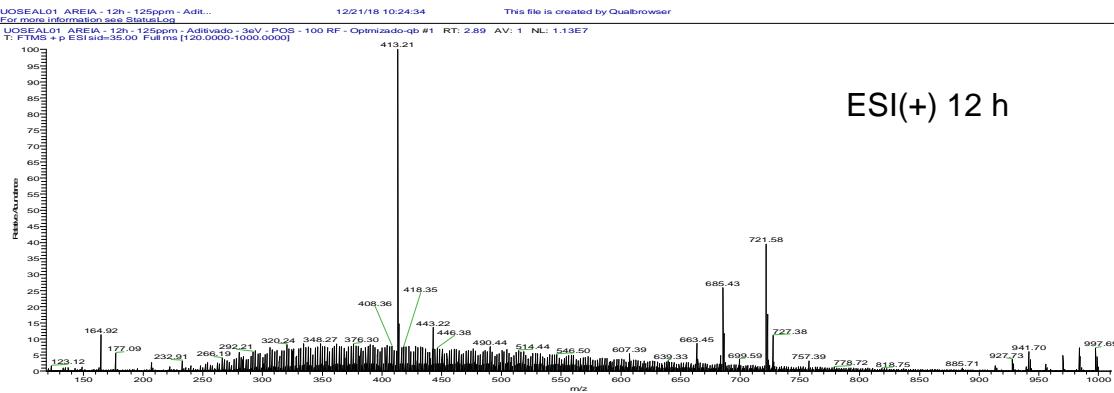




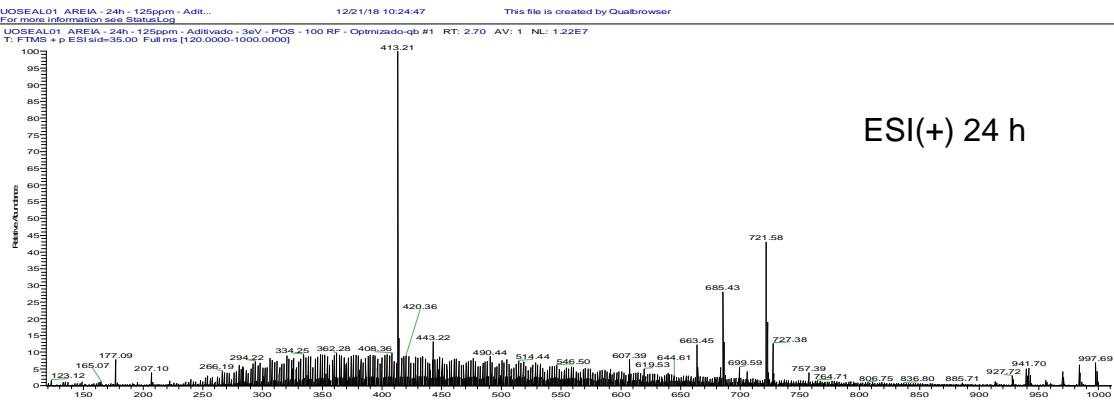


V. Espectros de massas das resinas obtidas por ESI (\pm) para cada um dos tempos de interação da areia com o óleo UOSEAL 01.

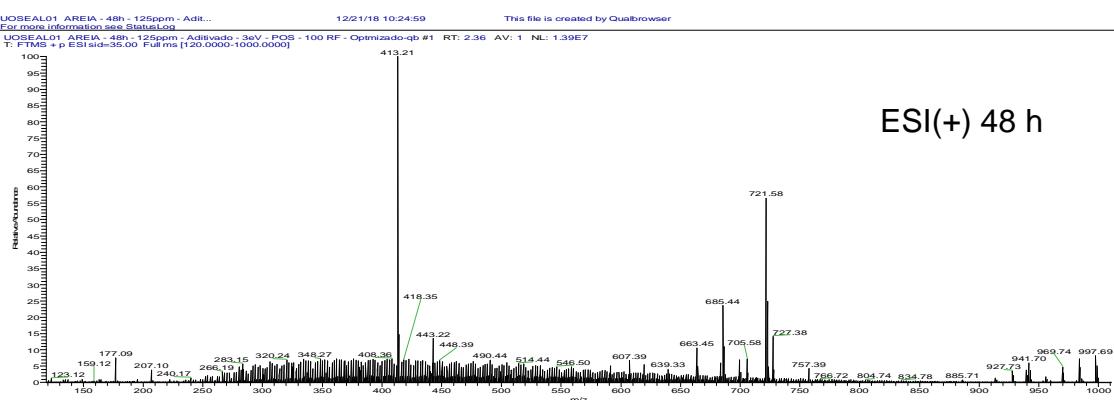




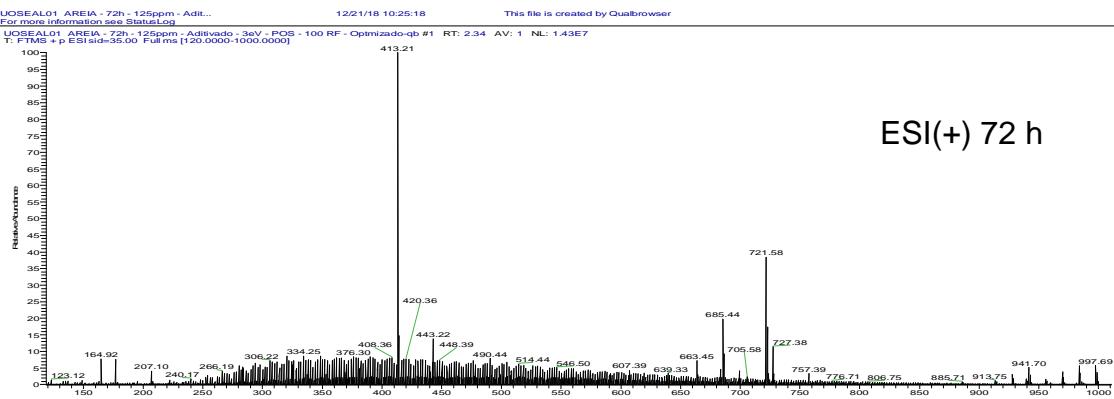
ESI(+) 12 h



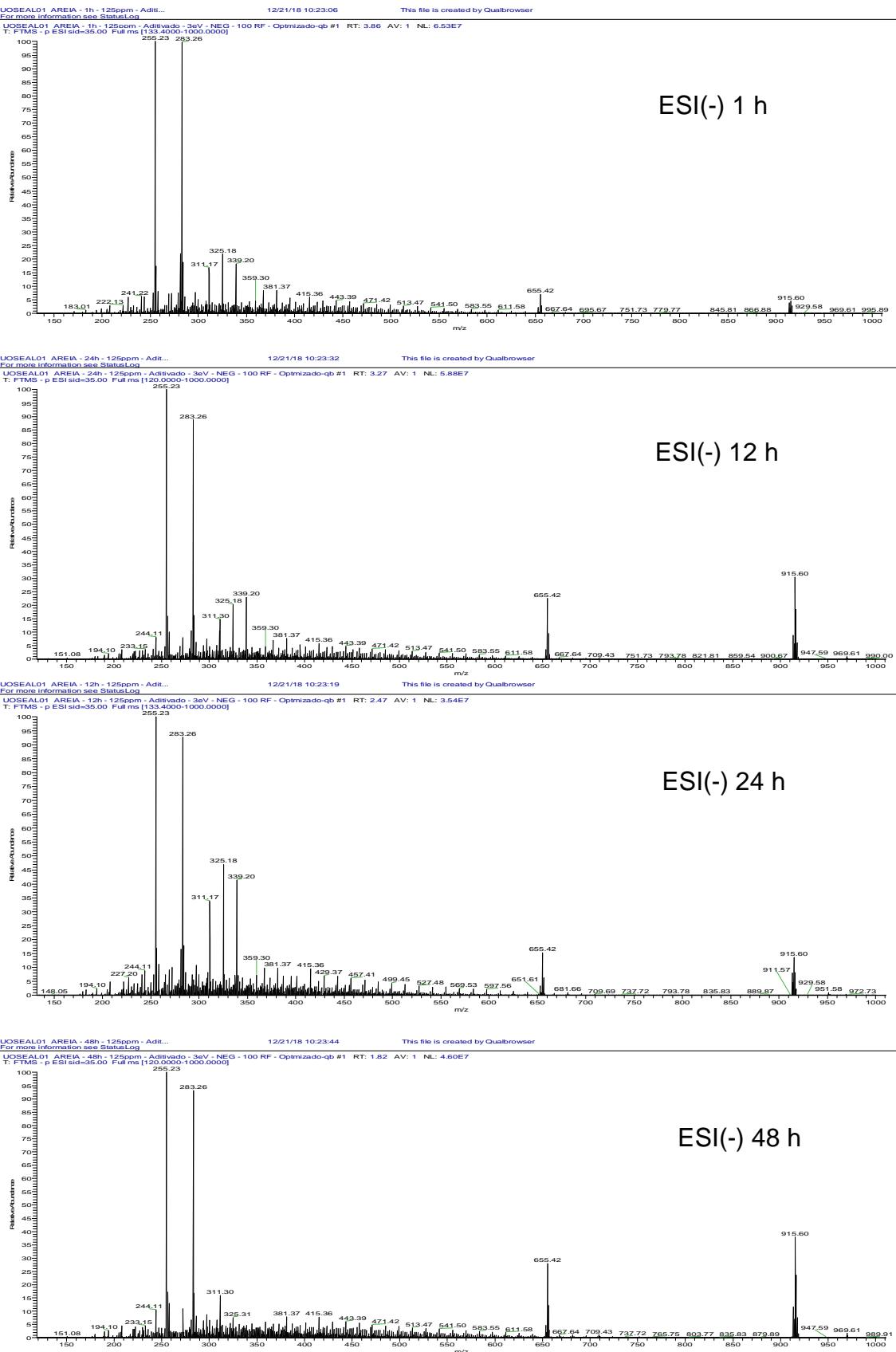
ESI(+) 24 h

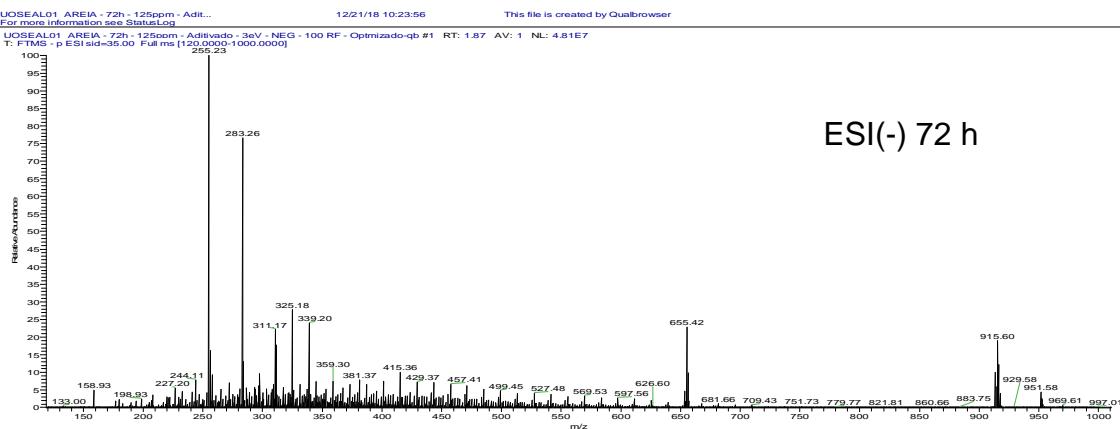


ESI(+) 48 h

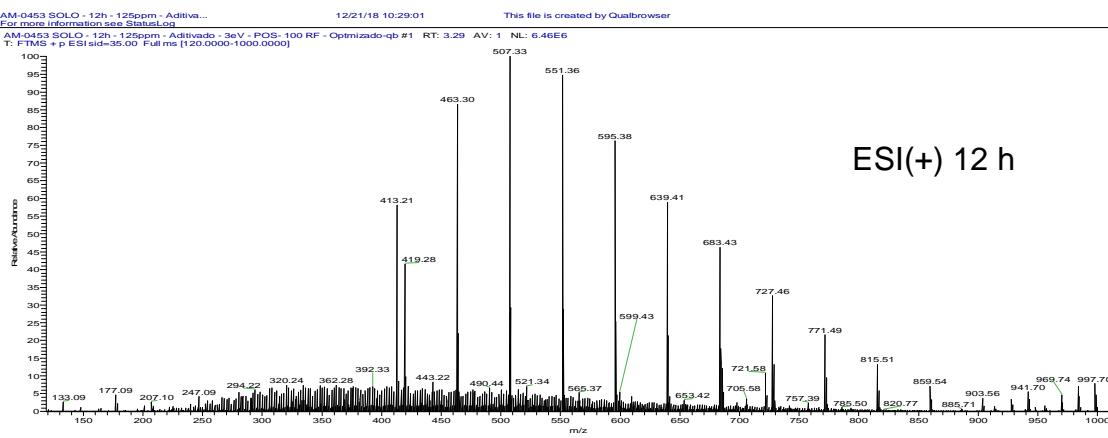
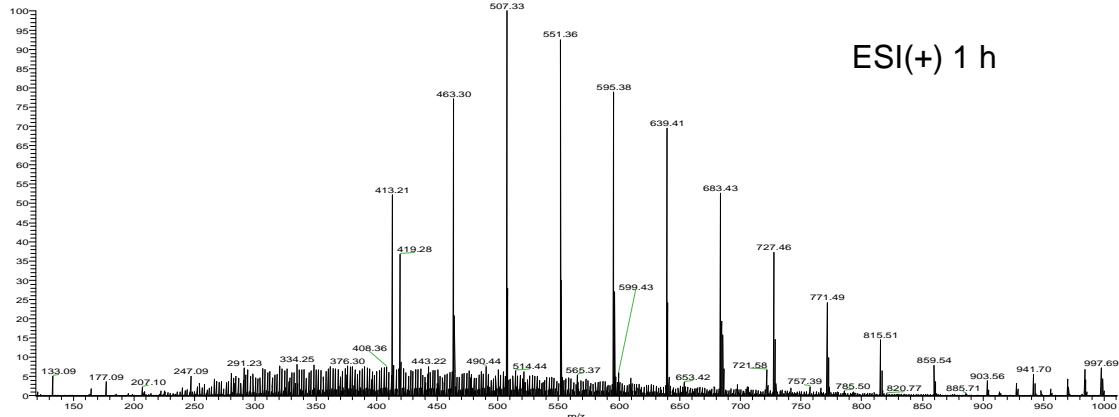


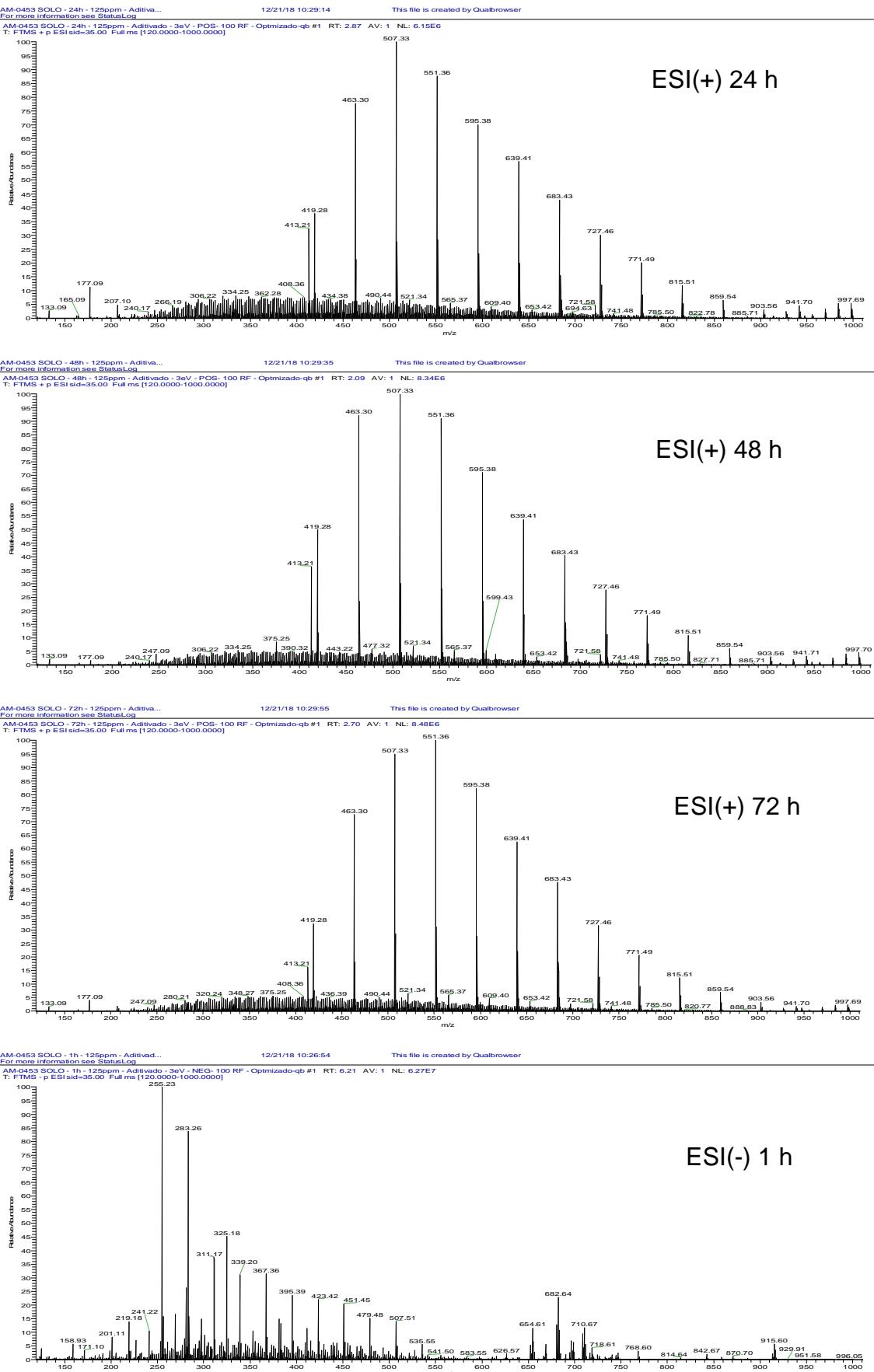
ESI(+) 72 h

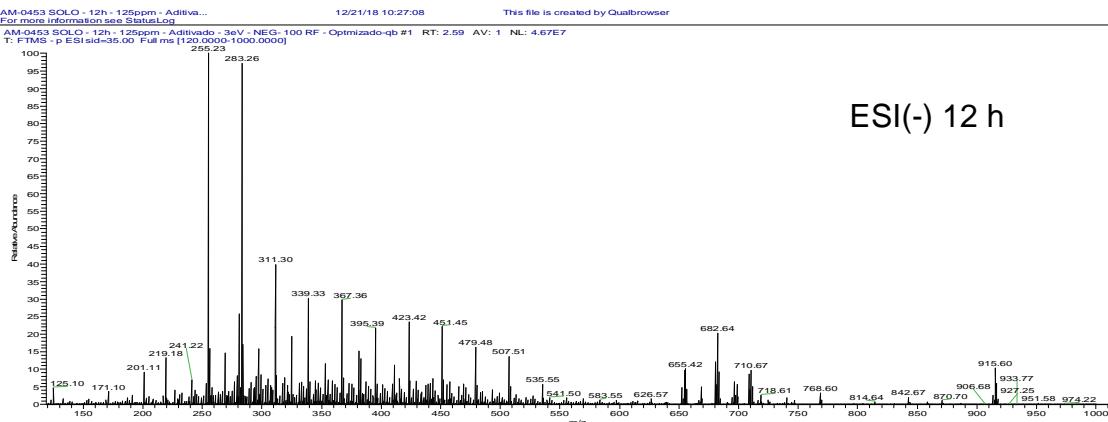




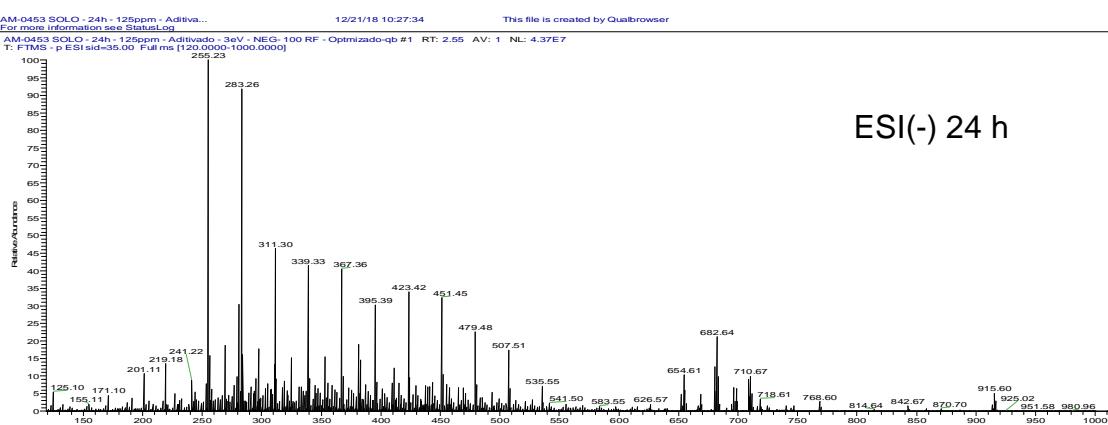
VI. Espectros de massas das resinas obtidas por ESI (\pm) para cada um dos tempos de interação do solo com o óleo AM0453.



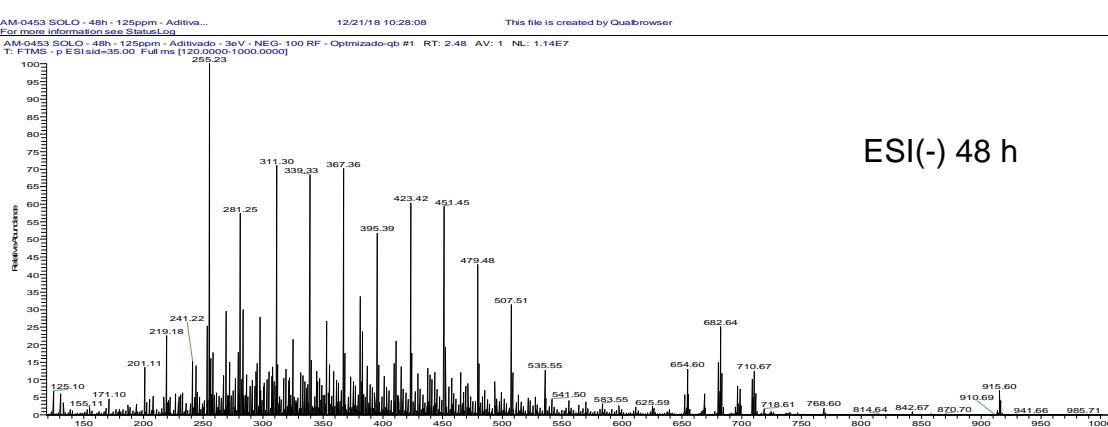




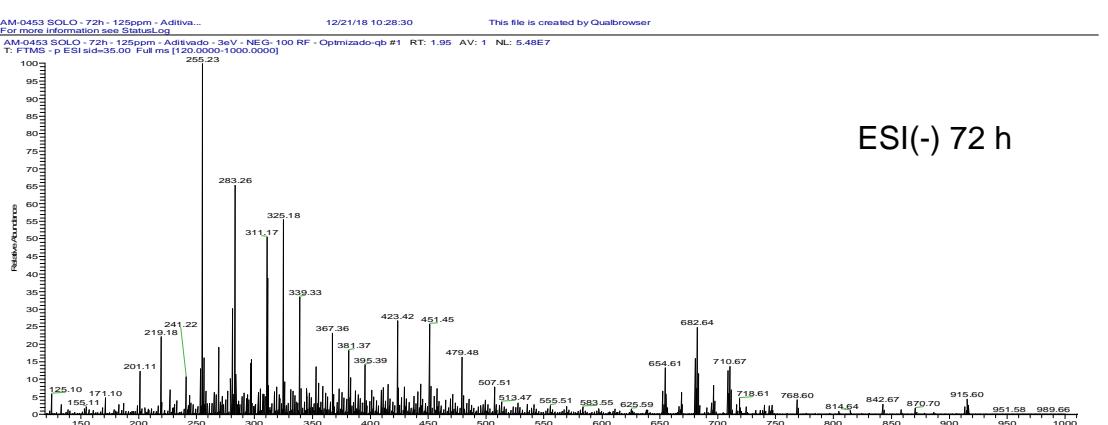
ESI(-) 12 h



ESI(-) 24 h

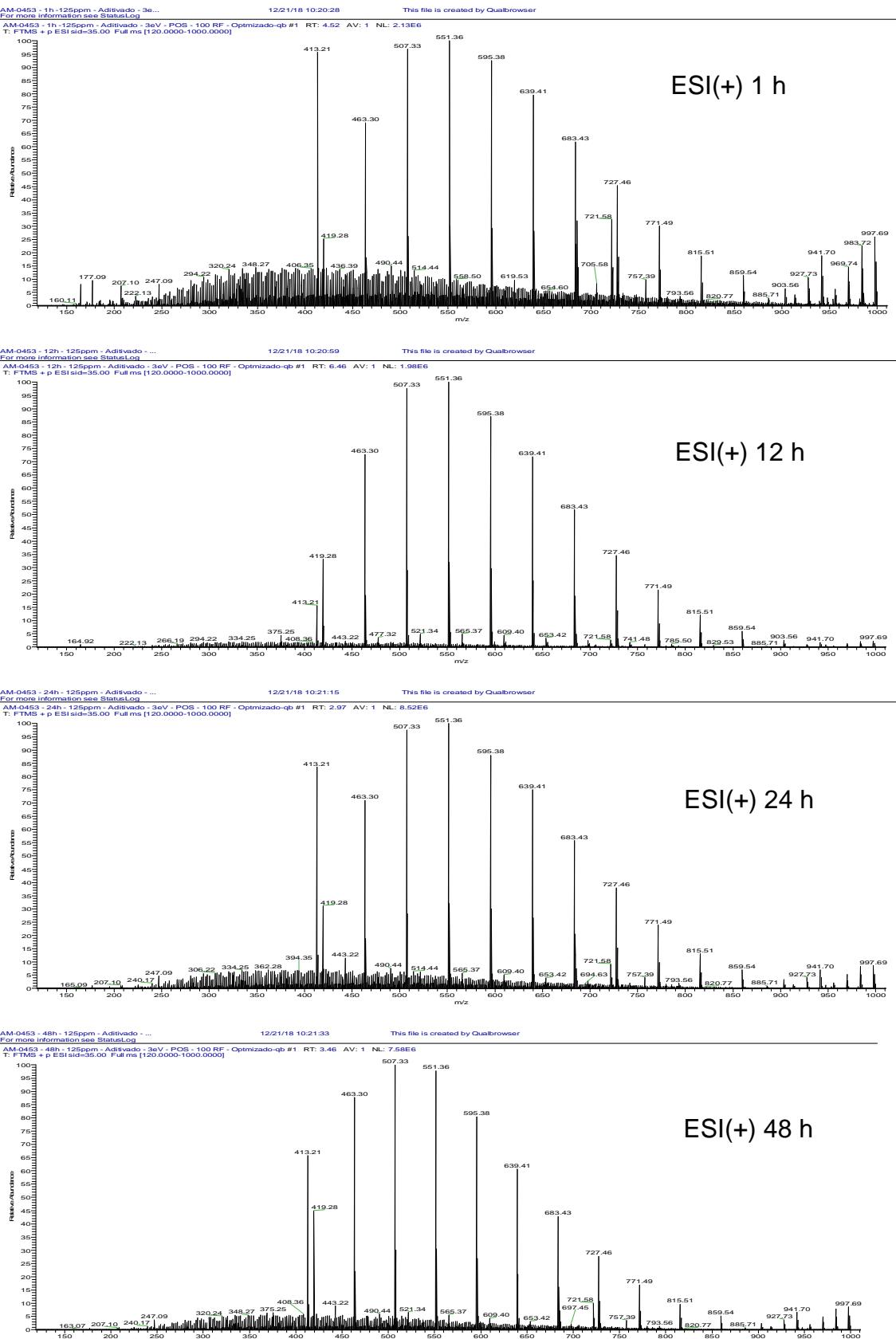


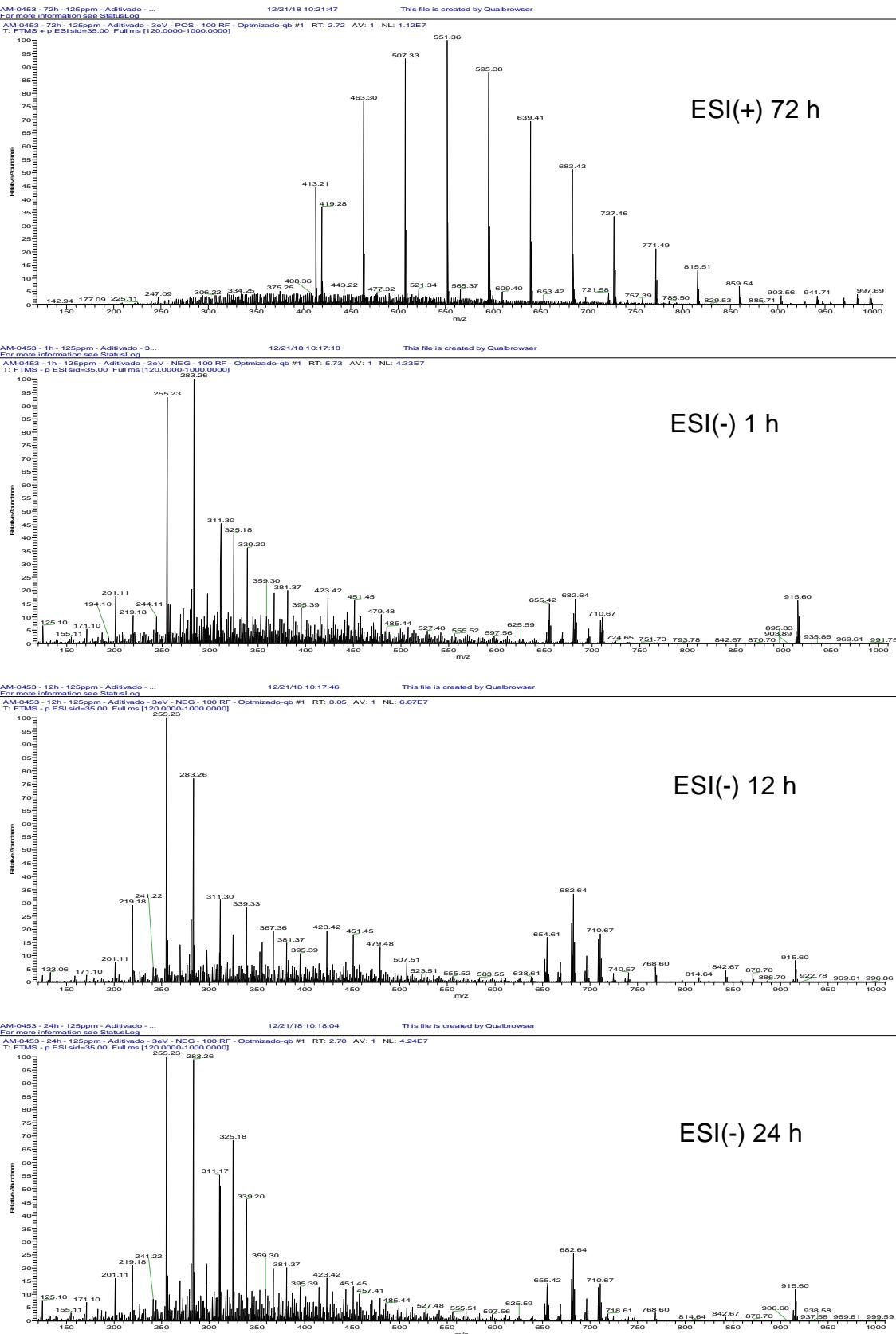
ESI(-) 48 h

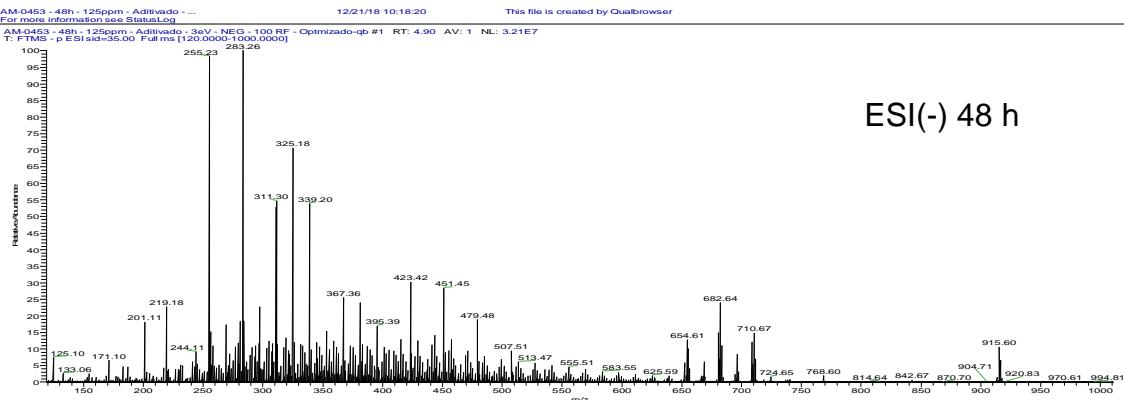


ESI(-) 72 h

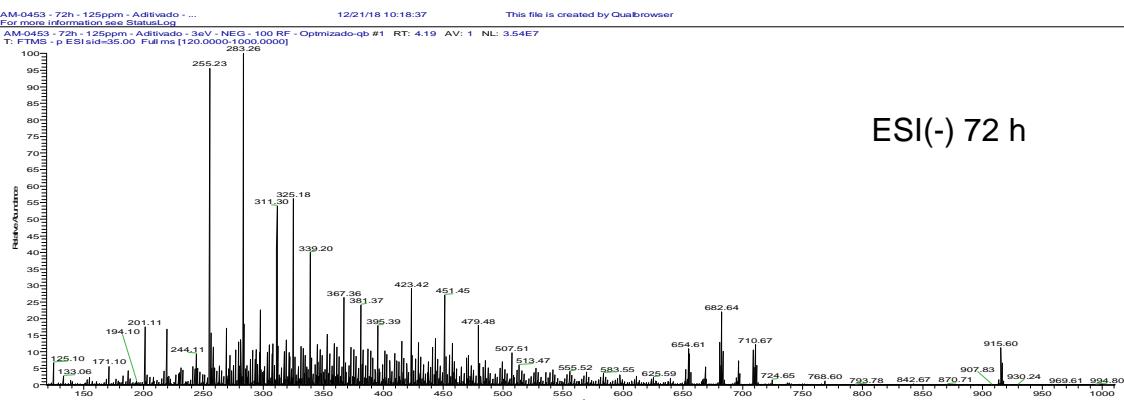
VII. Espectros de massas das resinas obtidas por ESI (\pm) para cada um dos tempos de interação da areia com o óleo AM0453.





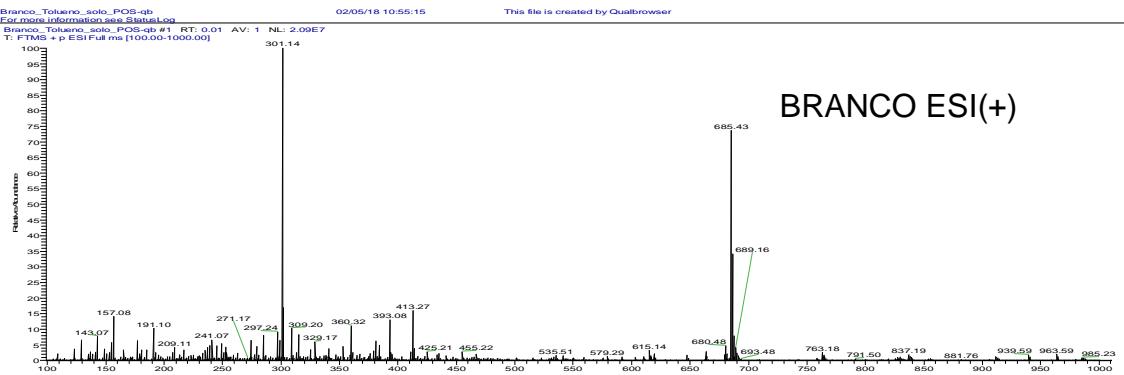


ESI(-) 48 h

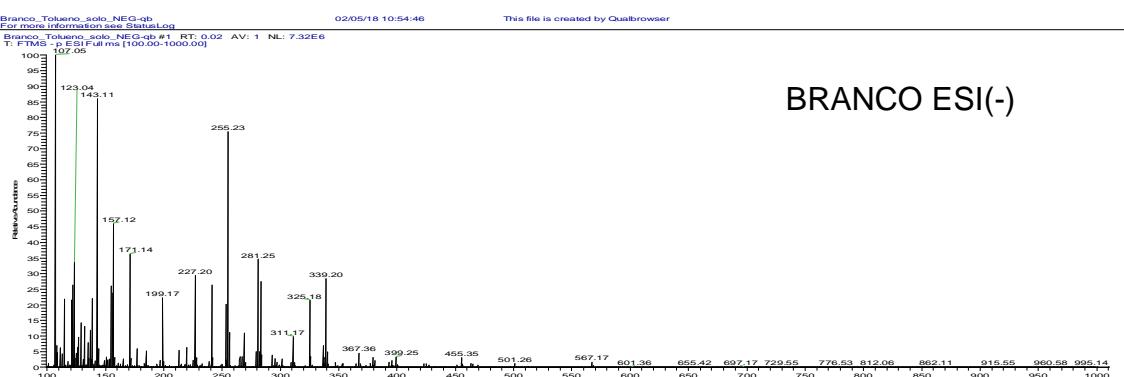


ESI(-) 72 h

VIII. Espectros ESI(\pm) do branco do solvente (Hex/DCM/MetOH) após da interação com solo



BRANCO ESI(+)



BRANCO ESI(-)