



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RUFINO NETO ANDRADE DE AZEVEDO

**CARACTERIZAÇÃO DA IMPRESSÃO DIGITAL DO ÓLEO DERRAMADO NO
LITORAL CEARENSE EM 2019 E 2022 USANDO TÉCNICAS ANALÍTICAS DE
ALTA RESOLUÇÃO. UMA ABORDAGEM GEOQUÍMICA AMBIENTAL FORENSE**

FORTALEZA

2023

RUFINO NETO ANDRADE DE AZEVEDO

CARACTERIZAÇÃO DA IMPRESSÃO DIGITAL DO ÓLEO DERRAMADO NO
LITORAL CEARENSE EM 2019 E 2022 USANDO TÉCNICAS ANALÍTICAS DE ALTA
RESOLUÇÃO. UMA ABORDAGEM GEOQUÍMICA AMBIENTAL FORENSE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. Laercio Lopes Martins.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A988c Azevedo, Rufino Neto Andrade de.
Caracterização da impressão digital do óleo derramado no litoral cearense em 2019 e 2022 usando técnicas analíticas de alta resolução. Uma abordagem geoquímica ambiental forense / Rufino Neto Andrade de Azevedo. – 2023.
72 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira.
Coorientação: Prof. Dr. Laercio Lopes Martins.
1. Derramamento de óleo. 2. Poluição marinha. 3. Geoquímica ambiental forense. 4. Biomarcadores de petróleo. I. Título.
-

RUFINO NETO ANDRADE DE AZEVEDO

CARACTERIZAÇÃO DA IMPRESSÃO DIGITAL DO ÓLEO DERRAMADO NO
LITORAL CEARENSE EM 2019 E 2022 USANDO CROMATOGRAFIA
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE. UMA ABORDAGEM GEOQUÍMICA AMBIENTAL
FORENSE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: / / .

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Laercio Lopes Martins
Universidade Federal do Ceará (UFC)/Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)

Prof. Dr. Giovana Anceski Bataglion
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

A Deus;

Aos meus pais, Maria e João Batista pelo
incentivo e carinho durante toda essa jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, fé e coragem de encarar tudo com a cabeça erguida.

Aos meus pais, Maria e João Batista, por sempre lutarem para que eu pudesse ter uma educação de qualidade. Agradeço o apoio e o incentivo a sempre seguir em frente.

Ao meu irmão, João Paulo, pela amizade e incentivo.

Ao meu primo, Neto, pela amizade, inspiração e incentivo.

A todos os meus familiares que me apoiaram nesse período.

Ao meu orientador, Professor André Henrique Barbosa de Oliveira, pela orientação, ensinamentos, paciência, acolhimento e disponibilidade de me ajudar durante essa jornada.

Ao meu coorientador, Laercio Lopes Martins, pela paciência, ensinamentos e tempo dedicado a mim durante todo esse período de coorientação.

A Kamylla, pela paciência, acolhimento, ensinamentos e amizade durante boa parte desse período de mestrado.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Estudos Ambientais (LEA) com quem convivi durante todo, ou boa parte desse período, Alessandro, Alexia, Carol Braun, Carol Luz, Christian, João Pedro, José Victor, Tayná, Natália, Paloma, Patrícia e Victor.

Aos amigos Giu, Manu, Ronaldo e Valdessandro que fiz durante o mestrado, pelo companheirismo e parceria durante esse período.

Aos amigos que fiz durante a graduação e hoje somos colegas de pós-graduação em Química, Erlando, Ivo, Jordan, Lavosyer, Natiel, Pedro da Hora e Wesceley.

Aos amigos, Bruno, Vanessa, Michel, Mayke, Amanda, Manu, Felipe, Karen, Geysel, Priscila, Pedro, Marciano, Dedita, Matheus, Jardel, Artur, Robson, Marcos, Fábio e Armando pelo incentivo e companheirismo.

Aos amigos e parceiros do Lacor, Professor Rivelino, Adriana e aos demais membros do laboratório pela parceria durante o mestrado.

Ao professor Ronaldo e parceiros do LAT, pela contribuição dada a esse trabalho.

Ao pessoal do Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI) pela contribuição dada a esse trabalho.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Ambientes Tropicais Marinhos (INCT-AmbTropic, fase II – derramamento de óleo).

A CAPES, pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFC (PGQUIM).

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

No final de 2019, o litoral nordestino foi impactado com a chegada de óleo derramado, atingindo mais de 3.000 km de costa. Este evento foi considerado o maior derramamento em ambientes tropicais da América do Sul, causando impactos sociais, econômicos e ecológicos. Em janeiro de 2022, novos registros da presença de óleo foram relatados em praias cearenses, tendo sido recolhidos aproximadamente 8.000 litros de óleo ao longo de uma extensão de 400 km do litoral. O objetivo deste trabalho foi investigar se há uma correlação geoquímica entre os óleos encontrados nas praias do Ceará nos eventos de 2019 e 2022. As amostras de óleo foram coletadas em diferentes praias do litoral leste do estado entre 2019 e 2022. Foi caracterizado o perfil geoquímico de hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos, pristano, fitano, hopanos e esteranos) através de CG-DIC e CG x GC-DIC e os compostos polares ácidos e básicos foram analisados por FT-ICR MS. Os resultados obtidos apresentam um perfil CG-DIC semelhante entre os óleos de 2019 e 2022, com *n*-alcanos variando de *n*-C17 até *n*-C32 e os isoprenóides (pristano e fitano) presentes em baixa abundância ou ausentes, além da presença expressiva da MCNR. As análises das razões de biomarcadores indicaram um perfil geoquímico semelhante entre as amostras de 2022, com valores de DVPR inferiores a 7%. No entanto, esses óleos possuem perfis de biomarcadores distintos dos óleos de 2019, o que refletiu diretamente nos elevados valores de DVPR, superiores a 7% e acima de 40% em quatro das doze razões calculadas para todos os óleos, indicando, assim, diferente origem entre esses conjuntos de óleos. As análises de FT-ICR MS também permitiram diferenciar os óleos de 2019 e 2022, no qual os óleos de 2022 são mais ricos em compostos sulfurados ácidos e os de 2019 são mais ricos em compostos básicos das classes N₂ [H], NS [H] e NS₂ [H]. Em relação as análises geoquímicas, os valores da razão IPC próximos de 1 indicam que os óleos de 2019 e 2022 são maduros. Além disso, o óleo de 2019 apresenta um aporte de matéria orgânica marinha e o óleo de 2022 foi gerado a partir de rochas geradoras carbonáticas marinha. Em relação aos efeitos intempéricos, a ausência dos *n*-alcanos de baixo peso molecular (<*n*-C17) indicou o processo de evaporação nos óleos de 2019 e 2022. Os valores inferiores a 1 das razões Pr/*n*-C17 e Fit/*n*-C18 indicaram que a biodegradação não foi tão efetiva. Já a presença em elevada abundância das classes oxigenadas (O₃, O₃S, O₄, O₄S, O₅ e O₅S) indicaram que a fotooxidação foi mais atuante nos óleos de 2022; já para as amostras de 2019, a ausência de classes mais oxigenadas (O₄ e O₅) indicou que a fotooxidação não foi tão atuante, mas sim biodegradação.

Palavras-chave: derramamento de óleo; poluição marinha; geoquímica ambiental forense; biomarcadores de petróleo

ABSTRACT

At the end of 2019, the northeastern coast was impacted by the arrival of spilled oil, reaching more than 3,000 km of coastline. This event was considered the largest spill in tropical environments in South America, causing social, economic and ecological impacts. In January 2022, new records of the presence of oil were reported on Ceará beaches, with approximately 8,000 liters of oil being collected along an extension of 400 km of the coast. The objective of this work was to investigate whether there is a geochemical correlation between the oils found on the beaches of Ceará in the events of 2019 and 2022. Oil samples were collected from different beaches on the east coast of the state between 2019 and 2022. The geochemical profile was characterized by aliphatic hydrocarbons (n-alkanes, pristane, phytane, hopanes and steranes) by GC-DIC and GC x GC-DIC and the polar acidic and basic compounds were analyzed by FT-ICR MS. The results obtained show a similar CG-DIC profile between the 2019 and 2022 oils, with n-alkanes ranging from n-C17 to n-C32 and the isoprenoids (pristane and phytane) present in low abundance or absent, in addition to the expressive presence from the MCNR. Analyzes of biomarker ratios indicated a similar geochemical profile between the 2022 samples, with DVPR values less than 7%. However, these oils have different biomarker profiles than the 2019 oils, which was directly reflected in the high values of DVPR, greater than 7% and above 40% in four of the twelve ratios calculated for all oils, thus indicating a different origin between these sets of oils. The FT-ICR analyses also allowed to differentiate the 2019 and 2022 oils, in which the 2022 oils are richer in acidic sulfur compounds and the 2019 oils are richer in basic compounds of classes N2 [H], NS [H] and NS2 [H]. Regarding the geochemical analyses, the CPI ratio values close to 1 indicate that the 2019 and 2022 oils are mature. In addition, the 2019 oil contains marine organic matter and the 2022 oil was generated from marine carbonate source rocks. Regarding weathering effects, the absence of low molecular weight n-alkanes (<n-C17) indicated the evaporation process in the 2019 and 2022 oils. Values lower than 1 for the Pr/n-C17 and Fit/n ratios -C18 indicated that biodegradation was not as effective. The presence in high abundance of the oxygenated classes (O3, O3S, O4, O4S, O5 and O5S) indicated that photooxidation was more active in the 2022 oils; for the 2019 samples, the absence of more oxygenated classes (O4 and O5) indicated that photooxidation was not as active, but biodegradation.

Keywords: oil spill; marine pollution; forensic environmental geochemistry; petroleum biomarkers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Representação da fórmula geral de cadeias dos <i>n</i> -alcanos.....	16
Figura 2	– Hopano pentacíclico.....	19
Figura 3	– Serie homologa dos esteranos regulares.....	19
Figura 4	– Cromatograma representativo para uma amostra de óleo contendo a presença da MCNR.....	20
Figura 5	– Conceitos de cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC). (A) pico de cromatograma de primeira dimensão contendo coeluentes; (B) O modulador amostra picos de primeira dimensão e injeta picos estreitos na segunda dimensão; (C) Os coeluentes são separados na segunda dimensão; (D) Detector de ionização de chama serial o fluxo de dados MS de íon total é dividido em seguimentos e empilhado em uma matriz; (E) A matriz é visualizada com um contorno (STOUT e Wang <i>et al.</i> , 2016).....	25
Figura 6	– Localização das amostras coletas em janeiro de 2022.....	29
Figura 7	– Amostra de óleo coletado no ponto P04#22.....	29
Figura 8	– Fluxograma de preparo das amostras de óleo para análises GC-DIC.....	32
Figura 9	– Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chama (CG-DIC).....	33
Figura 10	– Cromatógrafo gasoso bidimensional acoplado a um espectrômetro de massas.	34
Figura 11	– Espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier de 7 tesla (FT-ICR MS).....	37
Figura 12	– Cromatogramas (a) limpeza do equipamento e (b) branco extração (c) sobreposição.....	35
Figura 13	– Sobreposição dos cromatogramas CG-DIC representativos das amostras de óleo coletadas na mesma praia em 2022 (amostra P05#22) e 2019 (amostra P01#19).....	38
Figura 14	– Níveis de <i>n</i> -alcanos e isoprenoides para as amostras de oleo coletadas nas praias do Ceara em 2019 e 2022 praias do Ceara em 2019 e 2022.....	40

Figura 15 – Cromatogramas CG×CG-DIC representativos das amostras de óleo derramado em 2022 e 2019.....	43
Figura 16 – Gráfico de radar comparando as razões de biomarcadores para as amostras coletadas em 2022 e 2019.....	44
Figura 17 – Distribuição das classes heteroatômicas para as espécies sulfuradas obtidas por meio de ESI(-) FT-ICR MS para os óleos de (a) 2022 e (b) 2019.....	47
Figura 18 – Distribuição das classes heteroatômicas (abundância relativa >1%) obtida por FT-ICR MS ESI(-) (a) óleo de 2022, (b) óleo de 2019; razões calculadas para avaliação dos efeitos da fotooxidação (c) óleo de 2022, (d) óleo de 2019 e razões calculadas para avaliação da biodegradação (e) óleo de 2022 e (f) óleo de 2019.....	50
Figura 19 – Distribuição das classes heteroatômicas para os compostos polares básicos presentes nos óleos de 2019 e 2022 avaliados por meio de ESI(+) FT-ICR MS.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BNH	28,30-bisnorhopano
C29 $\alpha\beta\beta$ (R) e C29 $\alpha\beta\beta$ (S)	Hopanos C29 R e S
C33 Benzohopano	Benzohopano massa 446
DBE	Equivalente de dupla ligação
Fit	Fitano
FT-ICR MS	Espectrometria de massa de ressonância de ciclotron de íons de transformada de Fourier
GC-DIC	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama
GCxCG	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente
HAs	Hidrocarbonetos Alifáticos
IPC	Índice Preferencial de Carbono
MCNR	Mistura Complexa Não Resolvida
NH	25-norhopano
Pr	Pristano
Res/MCNR	Picos resolvidos/Mistura complexa não resolvida
RTA	Razão Terrígeno Aquático
TAS	Esteróides Triaromáticos
TAS C26(R) e C27(S)	C26R e C27S Steroides Triaromaticos
Tet-CT C24H42	C24 Tetracíclico Terpano
Tm	C27 17 α -trisorhopano
Tri-CT C23H42	C23 Tricíclico terpano
Ts	C27 18 α -trisorhopano
4HH(R) e (S)	Homohopanos C34 R e S
5HH(R) e (S)	Homohopanos C35 R e S
17 α (H),21 β (H)-hopano	Hopano C30

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	Composição química do petróleo.....	16
2.1.1	<i>n</i> -alcanos e isoprenóides (<i>pristano e fitano</i>).....	16
2.1.2	<i>Biomarcadores de petróleo</i>	18
2.1.3	<i>Mistura complexa não resolvida (MCNR)</i>	20
2.2	Derramamentos de petróleo.....	21
2.3	Fatores que afetam a composição química do óleo derramado.....	23
2.4	Técnicas para análise de petróleo derramado.....	24
2.4.1	<i>Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG -DIC)</i>	24
2.4.2	<i>Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CGxCG)</i>	24
2.4.3	<i>Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de ions por transformada de Fourier (FT-ICR MS)</i>	26
3	OBJETIVOS.....	28
3.1	Objetivo geral.....	28
3.2	Objetivos específicos.....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1	Coleta das amostras de óleo.....	29
4.2	Materiais.....	30
4.2.1	<i>Solventes e reagentes</i>	30
4.2.2	<i>Equipamentos utilizados</i>	30
4.3	Controle de qualidade analítico.....	30
4.4	Análises composicional das amostras de óleo.....	31
4.4.1	<i>Extração dos hidrocarbonetos alifáticos e análises no CG-DIC</i>	32
4.4.2	Análises dos biomarcadores por cromatografia gasosa bidimensional (CGxCG-DIC)	33
4.4.3	Análises por espectrometria de massas (FT-ICR MS)	35
5	RESULTADOS E DISSCUSSÕES.....	37
5.1	Controle de qualidade analítico.....	35
5.2	Análises cromatográficas por meio de GC-DIC.....	38
5.2.1	<i>Caracterização do fingerprint cromatográfico</i>	38
5.2.2	<i>Concentrações obtidas para os n-alcanos e isoprenóides (pristano e fitano)</i> ...	39

5.2.3	<i>Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR)</i>	40
5.2.4	<i>Razões de diagnóstico para n-alcenos e isoprenóides</i>	41
5.3	Biomarcadores alifáticos e aromáticos por CG × CG	42
5.3.1	<i>Análises do perfil dos biomarcadores</i>	42
5.3.2	<i>Razões de biomarcadores com base nos terpanos, esteranos e esteroides triaromáticos</i>	44
5.4	Compostos polares ácidos por ESI (-) FT-ICR MS	47
5.5	Compostos polares básicos por ESI (+) FT-ICR MS	52
6	CONCLUSÕES	54
	REFERÊNCIAS	56
	APÊNDICE A – MATERIAL SUPLEMENTAR	62
	APÊNDICE B – PRODUÇÕES GERADAS	72

1 INTRODUÇÃO

O petróleo e os seus derivados foram importantes para o ganho de qualidade de vida no século XX e atualmente é um dos combustíveis de maior interesse no mundo, que continuará sendo a principal fonte energética mundial a curta e médio prazo (De OLIVEIRA *et al.*, 2020; PRAUCHNER *et al.*, 2023). Apesar dessa demanda energética vinda dos produtos petrolíferos, os derramamentos de óleo vem decaindo nas últimas décadas, entretanto, continuam a ocorrer (ITOPF, 2022; GALIERIKOVÁ e MATERNA., 2020)

Entre agosto de 2019 e junho de 2021, mais de 3000 Km da costa brasileira foi impactada com a chegada de óleo, o maior derramamento em extensão já registrado na América do Sul e em ambientes tropicais ao redor do mundo, sendo coletado mais de 5000 toneladas de óleo em praias, mangesais e recifes de corais em todos os locais atingidos por esse derramamento (SOARES *et al.*, 2020; OLIVEIRA LIRA *et al.*, 2021; SOARES *et al.*, 2022a; REDDY *et al.*, 2022; LOURENÇO *et al.*, 2020).

Através de estudos realizados por meio dos biomarcadores, terpanos e esteranos, compostos conhecidos por sua resistência aos processos intempéricos, foi obtido indícios de que existe uma similaridade química entre o *fingerprinting* do óleo que atingiu o litoral do Nordeste do Brasil em 2019, com o óleo produzido nas bacias venezuelanas (OLIVEIRA *et al.*, 2020; LOURENÇO *et al.*, 2020; CARREGOSA *et al.*, 2021; REDDY *et al.*, 2022).

Em dezembro de 2021, a Polícia Federal do Brasil, baseado no curso, imagens de satélites e modelagens de correntes oceânicas, concluiu que um petroleiro grego, o *Bouboulina*, seria o responsável pelo derramamento de óleo bruto na costa brasileira (SOARES *et al.*, 2022a; REDDY *et al.*, 2022). A coleta de uma amostra do *Bouboulina* não foi realizada, o que impossibilitou uma correlação óleo-óleo entre amostras de campo dos locais atingidos pelo derramamento e amostras do navio suspeito (Reddy *et al.*, 2022). Um estudo publicado por REDDY *et al.* (2022), apresentou indícios de que o óleo que atingiu o litoral brasileiro passou por processos de alterações térmicas, e que provavelmente vem a ser uma mistura de dois diferentes produtos refinados e não um produto cru.

Em janeiro de 2022, um novo derramamento ocorreu na costa do Brasil, dessa vez com registros somente no estado do Ceará. Segundo dados da Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE), 65 praias localizadas na região leste, oeste, Fortaleza e região metropolitana foram afetadas, onde foi coletado um volume de cerca de 8.000 litros de óleo em uma extensão de aproximadamente 400 km da costa cearense (SOARES *et al.*, 2022b). A ideia de que esse derramamento de óleo possa estar relacionado ao de 2019, surgiu devido ao curto

intervalo de tempo entre os dois eventos. O óleo pode ter ficado aprisionado em sedimentos costeiros ou estruturas duras, como recifes, e ter sido ressuspenso pela maré alta, sendo levado até a costa (KIM *et al.*, 2013), algo plausível, considerando o fato de que a costa do nordeste do Brasil, possui um dos maiores bancos de rodolito do mundo, rico em carbonato (CaCO_3 ; AMADO-FILHO *et al.*, 2012).

O litoral cearense, localizado no Nordeste do Brasil, se estende por 573 km e possui clima tropical semiárido. Além disso, este possui significativa diversidade ecológica, com a presença de manguezais, dunas, praias arenosas e rochosas (SOARES *et al.*, 2011; SOUZA PINHEIRO *et al.*, 2016). Economicamente, atividades costeiras como pesca, carcinicultura e turismo são de grande importância para a região (BRANNSTROM *et al.*, 2017; SÁ *et al.*, 2013). Além de uma grande diversidade ecológica, existem cerca de oito grandes Áreas de Proteção Marinha, consideradas áreas únicas na América do Sul e de imensurável importância ecológica (SOARES *et al.*, 2022b).

Ecosistemas marinhos como praias, manguezais, recifes de corais e prados de ervas marinhas são habitats de diversas espécies que sofrem danos pela exposição ao petróleo bruto (CHEN *et al.*, 2018, MAGRIS *et al.*, 2020). Além disso, as atividades como pesca, carcinicultura, e o turismo também são afetadas, prejudicando diretamente a economia dos locais atingidos por esses derramamentos (SOARES *et al.*, 2020). Diante disso, torna-se necessário investigar os derramamentos, sua origem e os impactos causados por ele. Uma das ferramentas que possibilita essa investigação é a geoquímica ambiental forense, desenvolvida para identificar contaminantes ambientais relacionados ao petróleo, além de determinar suas fontes e tempo de derramamento (KAPLAN *et al.*, 1997).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

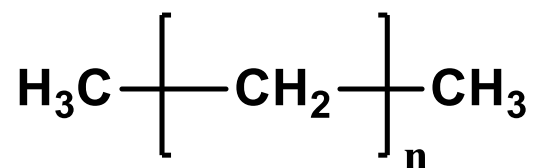
2.1 Composição química do petróleo

O petróleo bruto é um conjunto complexo de substâncias químicas que consiste principalmente em hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e aromáticos, além de compostos polares, os quais incluem em sua composição moléculas orgânicas com a presença de heteroátomos (N, O, S), e pequenas quantidades de alguns metais (KIM *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2006). Outra divisão composicional do petróleo, a qual é baseada na polaridade e solubilidade dos seus componentes, classifica o óleo nos grupos de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (análise SARA) (OVERTON *et al.*, 2016). Apesar da complexidade da matriz do óleo, a maioria dos estudos tem como foco as frações apolares leves, incluindo os compostos saturados e aromáticos, devido a sua baixa polaridade e elevada volatilidade, que permite o seu estudo por meio de técnicas de cromatografia gasosa (CASTIBLANCO *et al.*, 2022).

2.1.1. *n*-alcanos e isoprenóides (*pristano e fitano*)

Os *n*-alcanos analisados pelas técnicas convencionas de cromatografia gasosa possuem cadeia carbônica saturada e linear, contendo número de carbonos pares e ímpares indicando fonte de hidrocarbonetos naturais e antropogênicos (Figura 1; EL NEMR *et al.*, 2016). Os *n*-alcanos em rochas geradoras de óleo e em óleo tem sua origem associada, principalmente, a algas, bactérias fotossintéticas e ceras de folhas de plantas terrestres (XU *et al.*, 2020). Apesar de no meio ambiente a origem principal dos *n*-alcanos ser petrolífera, eles também são sintetizados por organismos marinhos (fitoplâncton e zooplâncton) e terrestres, plantas e bactérias (DASHTBOZORG *et al.*, 2019).

Figura 1 - representação da fórmula geral de cadeias dos *n*-alcanos.



Fonte: O autor

Já os compostos pristano (Pr; 2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e fitano (Fit; 2,6,10,14-tetrametilhexadecano) estão entre os isoprenóides mais abundantes no petróleo (SHIRNESHAN *et al.*, 2017). A razão pristano/fitano (Pr/Fit) é utilizada para avaliar as condições redox do ambiente deposicional, baseado no fato de que o pristano e o fitano são formados a partir da cadeia lateral da clorofila, o fitol. Em condições oxidantes, o fitol é convertido em ácido fitênico, seguido de descarboxilação e hidrogenação, formando o pristano. Em condições redutoras, o fitol é hidrogenado a dihidrofitol e em seguida transformado no fitano (KASHIRTSEV *et al.*, 2020; LARGE; GIZE, 1996).

Uma série de razões de diagnósticos para *n*-alcanos e isoprenóides (pristano e fitano) como índice preferencial de carbono (IPC), razão terrígena/aquática (RTA), Pr/*n*-C17, Fit/*n*-C18 e Pr/fit são tradicionalmente utilizadas em estudos ambientais para avaliar fontes e intemperismo de hidrocarbonetos de petróleo.

O índice preferencial de carbono (IPC) é a razão entre *n*-alcanos de cadeia ímpar e par na faixa entre o *n*-C24 a *n*-C34. Petróleos maduros geralmente possui abundância parecida de *n*-alcanos de cadeia ímpar e par com IPC próximo de 1. Já valores de IPC elevados, entre 4 e 10, é um indicativo de hidrocarbonetos oriundos de fontes de plantas terrestres (YANG *et al.*, 2018, IHEONYE; OSUJI; ONYEMA, 2019, FERNANDES *et al.* 2022).

$$IPC = \left[\frac{\sum n-C25 - n-C33}{\sum n-C24 - n-C32} + \frac{\sum n-C25 - n-C33}{\sum n-C26 - n-C34} \right] / 2 \quad (1)$$

A razão terrígena/aquática (RTA) é a relação entre os *n*-alcanos de cadeia longa (*n*-C27 + *n*-C29 + *n*-C31) sobre os *n*-alcanos de cadeia curta (*n*-C15 + *n*-C17 + *n*-C19), sendo utilizada para avaliar a contribuição de insumos terrígenos em relação aos insumos aquáticos. Valores de RTA > 1 é um indicativo de que os *n*-alcanos resíduos de plantas terrestres superiores (SANCHES FILHO *et al.*, 2021; GONG *et al.*, 2020).

$$RTA = \frac{n-C27 + n-C29 + n-C31}{n-C15 + n-C17 + n-C19} \quad (2)$$

As razões Pr/*n*-C17 e Fit/*n*-C18 são frequentemente utilizadas para avaliar a biodegradação do óleo. Os *n*-alcanos C17 e C18 são facilmente degradados e perdidos, em contrapartida os isoprenóides (pristano e fitano) são mais resistentes aos processos de

degradação, e conseqüentemente conservados, assim os processos de intemperismo levam a uma diminuição significativa nas razões Pr/C17 e Fit/C18 (WANG *et al.*, 2013).

Valores da razão pristano/fitano (Pr/Ph) superior a 3 é um indicativo de entrada de matéria orgânica terrestre em condições óxicas, valores inferiores a 1 é um indicio de condições anóxicas, já razões entre 1 e 3 é um indicativo de um ambiente intermediário (CAVALCANTE *et al.*, 2020; REDDY *et al.*, 2022).

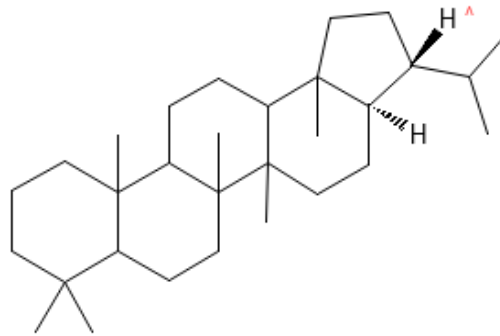
2.1.2. Biomarcadores de petróleo

No petróleo são encontrados determinados compostos que sofreram pouca ou nenhuma alteração em sua estrutura orgânica ao longo dos processos de geração, migração e acumulação deste, denominadas de biomarcadores, que são moléculas derivadas de organismos vivos utilizadas como impressão digital química em estudos de derramamento de petróleo (STOUT e WANG *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2006). Biomarcadores como terpanos e esteranos são frequentemente utilizados para a identificação de fontes de derramamento de óleo (AREKHI *et al.*, 2021).

O *fingerprinting* dos biomarcadores é historicamente utilizado por geoquímicos do petróleo para correlacionar óleo-óleo e óleo-rocha geradora; determinar os tipos de matéria orgânica presente na rocha geradora; classificação da maturidade térmica do petróleo; avaliação da migração e grau de biodegradação sofrida no reservatório, tendo como base a perda de *n*-alcanos, isoprenóides, aromáticos, terpanos e esteranos durante o processo de biodegradação; classificação das condições ambientais de deposição e fornecer informações sobre a idade da rocha geradora de petróleo (STOUT e WANG *et al.*, 2016).

Os Hopanos são HAs pentacíclicos do grupo dos triterpenóides contendo de 27 a 35 átomos de carbono em uma estrutura naftênica composta por quatro anéis de seis membros e um anel de cinco membros (Figura 2). Seus principais precursores em rochas geradoras e óleos brutos incluem o bacteriohopotetrol encontrado nas membranas lipídicas de organismos procarióticos e bacteriohopanos. Hopanos com configuração 17 α (H), 21 β (H) na faixa do C27 ao C35 são compostos característicos do petróleo, devido a sua elevada abundância e elevada estabilidade termodinâmica se comparados a outras séries epiméricas ($\beta\beta$ e $\beta\alpha$; STOUT e WANG *et al.*, 2016; PETERS *et al.*, 2005).

Figura 2 - Hopano pentacíclico (C30).

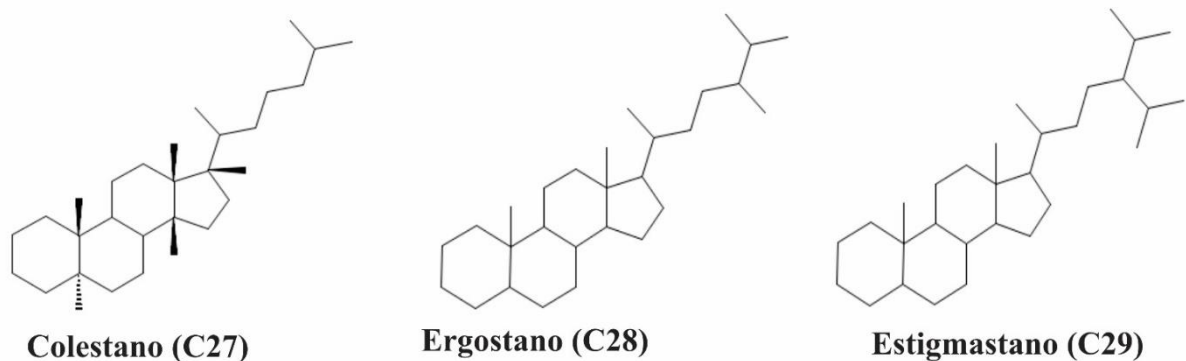


Fonte: O autor.

Os esteróis em organismos eucarióticos, principalmente algas e plantas superiores, são os precursores dos esteranos nas rochas geradoras e no petróleo. Durante a diagênese uma série homologa de esteranos é gerada por esses esteróis, que herdam os esqueletos de carbono nos precursores biológicos diferindo pela sequência adição de CH_2 em uma determinada parte da molécula. Assim como para os terpanos, os esteranos apresentam um centro quiral na posição C-20 em sua estrutura molecular, o que resulta em epímeros de configuração R e S para a série de esteranos C_{27} - C_{29} (FINGAS e BROWN 2014; PETERS *et al.*, 2005).

Os esteranos de quatro anéis pertencem a uma classe de biomarcadores que possuem de 21 a 30 átomos de carbono, incluindo os esteranos regulares, diasteranos rearranjados e esteranos mono e triaromáticos. Dentre eles, a série homologa dos esteranos regulares C_{27} - C_{28} - C_{30} (colestano, ergostano e estigmastano) estão entre os esteranos mais comuns (Figura 3). A especificidade de fonte destes compostos os tornam úteis para análises do *fingerprinting* químico do petróleo (STOUT e WANG *et al.*, 2016).

Figura 3 - Serie homologa dos esteranos regulares.

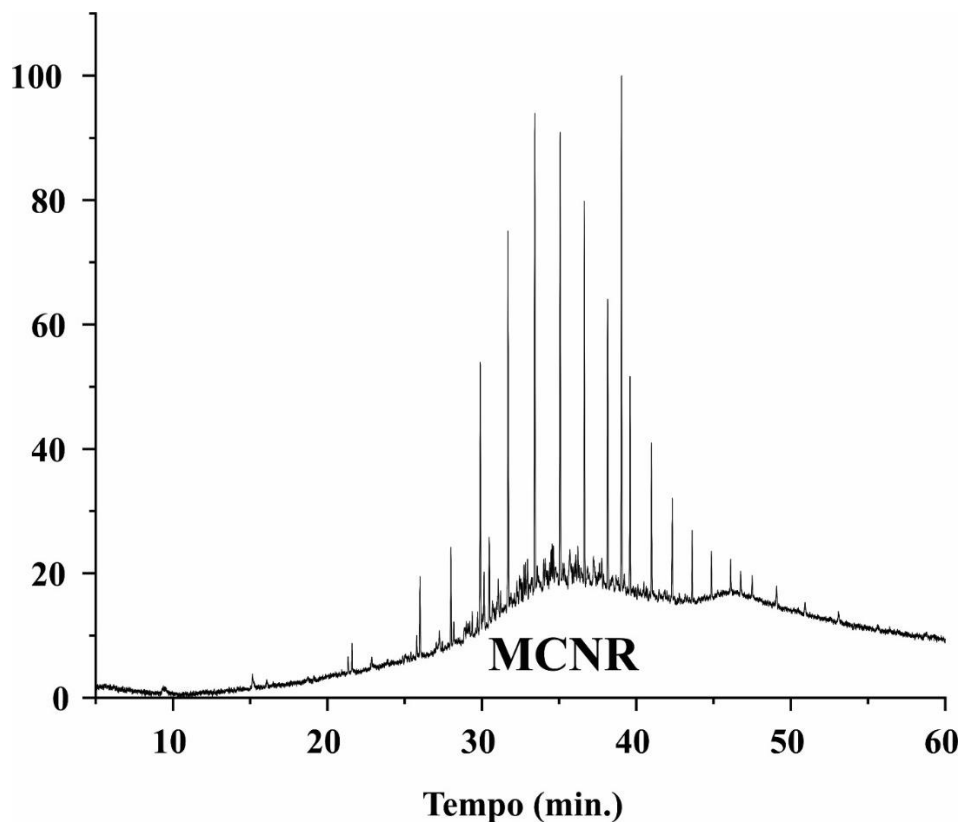


Fonte: O autor.

2.1.3. Mistura complexa não resolvida (MCNR)

A mistura complexa não resolvida (MCNR) é referente aos hidrocarbonetos de petróleo que não foram separados por CG, sendo exibido como uma elevação na linha de base do cromatograma (Figura 5). Essa elevação pode ser produzida por processos intempéricos, como a biodegradação, ou pode ser referente a concentração de uma mistura complexa que já está presente no petróleo bruto antes de seu derramamento. A MCNR apresenta cerca de 250.000 compostos, incluindo alcanos, alcanos ramificados, cicloalcanos, monoaromáticos, aromáticos com múltiplos anéis, heteroatômicos, esteranos e triterpenóides cíclicos (JEON *et al.*, 2017; KILLOPS e AL-JUBOORI, 1990). Na década de 1990, foi desenvolvida uma poderosa ferramenta analítica capaz de separar misturas complexas, conhecida como cromatografia bidimensional abrangente (CG x CG; LI *et al.*, 2015).

Figura 4 - cromatograma representativo para uma amostra de óleo contendo a presença da MCNR.



Fonte: O autor

2.2. Derramamentos de petróleo

O petróleo pode chegar a água através de diversas fontes, sejam elas antropogênicas, como derramamentos de óleo acidentais ou descartes intencionais e através de fontes naturais, como por exemplo vazamentos de óleo naturais (STOUT e WANG., 2016).

No século XX foram registrados diversos derramamentos de óleo causados por petroleiros ao redor do mundo (CHEN *et al.*, 2019). Na década de 1970, ocorreu sete grandes derramamentos, sendo derramado um milhão de toneladas de petróleo. Na década de 1980, 661000 toneladas de óleo foi derramado em seis acidentes e na década de 1990, seis derramamentos foram responsáveis por liberar 702000 toneladas de óleo. No século XXI, até 2017, apenas dois grandes derramamentos foram causados por petroleiros, liberando 74000 toneladas de óleo (CHEN *et al.*, 2019). A maioria dos derramamentos, ocorreram antes dos anos 2000, indicando que os derramamentos de óleo vem diminuindo, devido ao progresso feito na prevenção e tratamento de grandes derramamentos de óleo (CHEN *et al.*, 2019; ITOPIF, 2022).

Os primeiros relatos da chegada do óleo derramado em agosto de 2019 foi no estado da Paraíba, se espalhando em três meses por mais de 3000 Km da costa brasileira, entre o Maranhão e o Rio de Janeiro (UOL., 2022; SOARES *et al.*, 2020).

Apesar da polícia federal do Brasil ter apontado o navio de bandeira grega, *Bouboulina*, como o possível responsável pelo derramamento, onde os custos de limpeza das praias foi estimado em 188 milhões de reais, não foi reunido provas suficientes, como por exemplo a coleta de uma amostra do navio suspeito, para indiciar os donos da empresa, o comandante e o chefe de máquinas do navio pelos crimes de poluição ambiental (UOL., 2022; REDDY *et al.*, 2022; SOARES *et al.*, 2022a).

Uma reportagem publicada pelo UOL em 2022 apresentou as negligências e limitações que dificultaram uma resposta do governo brasileiro sobre esse desastre ambiental. Um dos problemas apontado, foi a perda de uma amostra de óleo coletada de um navio investigado em um voo entre São Luiz e Rio de Janeiro.

Inicialmente, existiam três hipóteses sobre a origem desse óleo. A primeira era de que poderia ser originado de vazamentos de plataformas de petróleo na região. A segunda levantada foi da possibilidade de vazamentos de navios naufragados recentemente ou antigos, principalmente da segunda guerra mundial e a terceira era de que esse óleo seria originado de vazamento acidental ou intencional de algum navio (UOL., 2022; SOARES *et al.*, 2020).

Ainda em 2019 a primeira hipótese foi descartada, já que a petrobras e pesquisadores da UFBA apontaram que esse óleo tinha a sua origem associada as bacias da Venezuela (UOL.,

2022; OLIVEIRA *et al.*, 2020). A investigação sobre o derramamento envolveu inicialmente 1060 navios suspeitos, com 24 petroleiros. Como discutido anteriormente, o *bouboulina* foi apontado como o principal suspeito com base no curso, imagens de satélites e modelagens de correntes oceânicas (UOL., 2022; SOARES *et al.*, 2022a; Reddy *et al.*, 2022). Entretanto, vários indícios refutaram essa ideia. O navio não apresentou falhas nos portos onde atracou logo após deixar o porto José, em 19 de julho de 2019, na Venezuela. Além disso, o navio entregou toda a carga de 1 milhão de barris, em 3 de setembro de 2019, no porto de Melaka, na Malásia (UOL., 2022) e o estudo publicado por REDDY *et al.* (2022) demonstrou que o óleo era combustível e não um produto cru como havia sido levantado pela polícia federal.

Resultados obtidos através de análises forense, demonstraram uma fonte comum entre as amostras coletadas ao longo do litoral do Nordeste do Brasil em 2019, entretanto a fonte exata da origem do óleo misterioso permanece desconhecida (REDDY *et al.*, 2022).

Esse óleo reapareceu em 2020 e 2021 após períodos de ventos fortes e ondas altas (REDDY *et al.*, 2022). Em agosto de 2021, o arquipélago oceânico de Fernando de Noronha, região nordeste do Brasil, localizado a 345 Km da costa, foi atingido pela chegada de manchas de óleo (BASTOS *et al.*, 2022). No entanto, BASTOS *et al.* (2022) demonstrou, através dos biomarcadores e da composição isotópica, que o óleo que chegou até Fernando de Noronha, apresentava uma fonte distinta do óleo que atingiu o litoral brasileiro em 2019.

O derramamento de 2019 no litoral brasileiro, atingiu 55 áreas costeiras e marinhas protegidas, em 11 estados do nordeste ao sudeste do Brasil, causando diversos impactos sociais, econômicos e ambientais (SOARES *et al.*, 2020; OLIVEIRA LIRA *et al.*, 2021; SOARES *et al.*, 2022a; REDDY *et al.*, 2022; LOURENÇO *et al.*, 2020).

Cerca de 870000 pessoas que dependem da pesca artesanal e do turismo local aparentam ter sido afetadas (MAGRISS e GIARRIZZO., 2020). DE OLIVEIRA ESTEVO *et al.* (2021) realizaram entrevistas e reuniões com 381 pescadores e marisqueiros em Paripueira e Barra de Santo Antônio, localizado na região sul da Área de Proteção Ambiental Costa dos Corais (EPA), no estado de Alagoas. O objetivo do estudo, foi melhor entender os impactos socioeconômicos nesses diferentes tipos de pesca. Foi estimado que houve uma redução de 50% na venda relacionada a todo tipo de pesca, afetando diretamente a renda local das comunidades.

A praia do Paiva em Pernambuco, que foi um dos ambientes costeiros mais afetados por esse óleo, apresenta alguns dos recifes de corais tropicais mais bem preservados da costa do Brasil (DE OLIVEIRA LIRA *et al.*, 2021). DE OLIVEIRA LIRA *et al.* (2021) demonstraram

o impacto desse derramamento na população local do poliqueta simbiótico *Branchiosyllis* spp. associado à esponja *Cinachyrella* sp, onde foi observado uma redução acentuada na sua abundância.

Aproximadamente 40 toneladas de óleo foram coletadas na costa do Ceará, o que representou menos de 1% de todo o óleo derramado no litoral brasileiro, com o estado de Alagoas recebendo a maior quantidade, cerca de 2564 toneladas, o que corresponde a mais de 47% de todo o óleo coletado (SOARES *et al.*, 2022a). Apesar disso, o Ceará foi o segundo estado com mais áreas de proteção costeira e marinhas atingidas pelo derramamento, 8 no total. (SOARES *et al.*, 2022a). Além disso, foram afetados cerca de 159 animais entre tartarugas marinhas, pássaros, mamíferos e outros, onde 112 animais (70%) foram encontrados mortos (DISNER *et al.*, 2020).

2.3 Fatores que afetam a composição química do óleo derramado

Em investigações de derramamentos de petróleo é importante levar em consideração quatro fatores que influenciam no *fingerprinting* químico do óleo antes e após o derramamento: gênese, refino, intemperismo e mistura no meio ambiente (STOUT e WANG *et al.*, 2016).

A Gênese é referente aos processos geológicos que levaram a formação do óleo no decorrer de milhões de anos, incluindo a natureza da matéria orgânica, o nível de maturidade térmica, processos de alteração durante a migração e acumulação do petróleo no reservatório, tais como biodegradação e *water washing* (STOUT e WANG *et al.*, 2016).

Apesar de algumas características químicas do óleo de ocorrência natural possam ser mantidas no produto derivado do petróleo após os processos de refino, esses processos podem modificar a composição química do óleo sintético gerado, como por exemplo, alterar a distribuição de alguns biomarcadores e HPAs (STOUT e WANG *et al.*, 2016).

Em adição, ao entrar em contato com o meio ambiente, o óleo é imediatamente submetido a diversos processos químicos, físicos e biológicos que afetam a sua composição química, denominados de intemperismo. Dentre os quais estão a evaporação, fotooxidação, biodegradação e dissolução (STOUT e WANG *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 1999).

Assim como os processos de intemperismo, ao entrar em contato com o meio ambiente o óleo também está sujeito a se misturar com contaminantes antropogênicos pré-existente ou com matéria orgânica biogênica presente no meio ambiente. Essas fontes de hidrocarbonetos de “fundo” influenciam no *fingerprinting* do óleo, e por isso, devem ser considerados na investigação de um óleo derramado (STOUT e WANG *et al.*, 2016).

2.4 Técnicas para análise de petróleo derramado

2.4.1. Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG -DIC)

O CG-DIC é um método qualitativo frequentemente utilizado para diferenciar tipos de óleo e avaliar a extensão de intemperismo de um óleo derramado (CHUA *et al.*, 2020a). Após um derramamento de óleo, o CG-DIC é utilizado para avaliar a semelhança entre um óleo derramado e a sua possível fonte (CHUA *et al.*, 2020b). Através dos seus cromatogramas é possível quantificar os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), como também obter o *fingerprinting* de alguns dos principais componentes do óleo (por exemplo, *n*-alcanos e isoprenóides; WANG *et al.*, 1999). Apesar de suas vantagens, o intemperismo severo pode alterar significativamente o perfil cromatográfico do óleo derramado, o que torna esse método qualitativo não confiável para relacionar o derramamento com a sua possível fonte, fazendo-se necessário o uso de técnicas analíticas, como a cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG-MS), para realizar análises mais aprofundadas com melhor especificidade e sensibilidade, incluindo a análise dos compostos biomarcadores resistentes aos efeitos intempéricos (CHUA, C. C. *et al.*, 2020a).

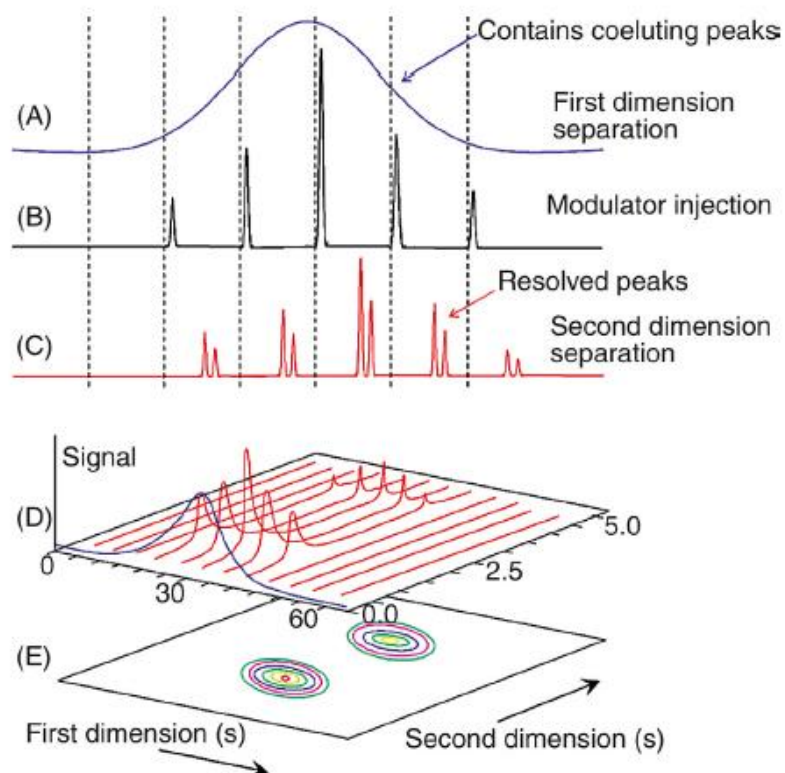
2.4.2. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CGxCG)

Na cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG×CG), duas colunas contendo diferentes fases estacionárias são acopladas, o que permite que a amostra seja submetida a dois processos de separação independentes (DUBOIS *et al.*, 2020). Esta é uma ferramenta analítica com alta capacidade de separação de amostras complexas, como é o caso da matriz do petróleo, sendo bem mais eficiente se comparada as técnicas de cromatografia gasosa tradicionais (STOUT e WANG *et al.*, 2016; ALEXANDRINO *et al.*, 2019a). Análises de óleos brutos e produtos de petróleo demonstraram as vantagens analíticas das técnicas de CG×CG. Além de estudos em óleos brutos para fins geoquímicos, caracterização de petróleo destilados e para investigações de derramamento de óleo foram realizados, onde o *fingerprinting* de diferentes classes de hidrocarbonetos foi analisado (ALEXANDRINO *et al.*, 2019b).

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG×CG), gera cromatogramas com milhares de picos resolvidos, enquanto a cromatografia gasosa tradicional contendo apenas uma coluna resolve menos de 100 picos (STOUT e WANG *et al.*, 2016). A Figura 6a representa um

pico comum de cromatografia unidimensional, com uma largura aproximada de 25s. O modulador coleta de forma periódica a massa dos analitos da primeira dimensão, os comprime espacialmente e injeta como um pico estreito na segunda dimensão, onde as linhas verticais tracejadas representam o início de cada ciclo de modulação (Figura 6b). Conforme observado na figura 6c a separação rápida de uma segunda coluna pode resolver os coeluentes presentes na primeira dimensão, com a separação completa sendo alcançada antes da próxima injeção do modulador. O fluxo de dados do detector é dividido em segmentos e compactado em um diagrama bidimensional (Figura 6d). A Figura 6e apresenta um gráfico contorno que é criado a partir da matriz bidimensional (STOUT e WANG *et al.*, 2016)

Figura 5 - Conceitos de cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG × CG). (A) Pico do cromatograma de primeira dimensão contendo coeluentes; (B) o modulador amostra picos de primeira dimensão e injeta picos estreitos na segunda dimensão; (C) os coeluentes são separados na segunda dimensão; (D) detector de ionização de chama serial ou fluxo de dados MS de íon total é dividido em segmentos e empilhado em uma matriz; (E) a matriz é visualizada com um contorno (STOUT e WANG *et al.*, 2016).



Fonte: STOUT e WANG *et al.*, 2016

2.4.3. Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS)

Na espectrometria de massa, os analisadores de massa exercem uma função essencial, obtendo os íons da fonte de íons e os separa baseado na razão massa/carga (m/z). Dentre os analisadores de massa o de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR) se destaca, pois fornece massas exatas dos analitos em uma faixa ampla de massas, possuindo uma elevada resolução e exatidão de massas (poder de resolução, $m/\Delta m_{50\%} > 100000$ até 10000000 e erro de massas menor do que 1 ppm, LYRIO *et al.*, 2022; PEREIRA *et al.*, 2019). A escolha da fonte de ionização é um fator crítico na análise do petróleo, visto que não existe uma fonte de ionização universal, capaz de ionizar todos os compostos (PEREIRA *et al.*, 2019). As fontes de ionização por electrospray (ESI), ionização química à pressão atmosférica (APCI), fotoionização à pressão atmosférica (APPI), dessorção/ionização a laser assistida por matriz (MALDI) e outras fontes derivadas, como laser ionização por dessorção acústica induzida (LIAD) são relatadas na literatura nos estudos da composição química do óleo (PEREIRA *et al.*, 2019).

A fonte de ionização por electrospray (ESI) pode fornecer três tipos de íons: os íons moleculares formado a partir de razões redox ($M^{+\bullet}$) e ($M^{-\bullet}$), moléculas protonadas ($[M + H]^+$) em função da afinidade protônica ou desprotonadas ($[M + H]^-$) por meio de reações ácido-base de Brønsted-Lowry, e moléculas cationizadas ($[M + Na]^+$, $[M + K]^+$), devido a coordenação com cátions ou anionizadas ($[M + Cl]^-$) decorrentes da coordenação com ânions (LYRIO *et al.*, 2022).

A espectrometria de massa de ressonância de ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) é uma técnica analítica de alta resolução, que foi introduzida em estudos de derramamento de óleo, com o intuito de analisar os compostos não voláteis presentes na matriz do petróleo, como por exemplo os compostos polares ácidos que não são acessados por técnicas cromatográficas tradicionais e são produzidos quando o óleo é exposto a processos intempéricos como a fotooxidação e a biodegradação. (KRAJEWSKI *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2016; LIMA *et al.*, 2021). A fonte de ionização electrospray negativo [ESI(-)] é utilizada para a análises desses compostos polares ácidos (exemplo: ácidos carboxílicos; KRAJEWSKI *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2016).

Lima *et al.*, 2021, em estudo de simulação para avaliar a influência dos efeitos intempéricos na composição química de óleos derramados, sugeriu novas razões baseadas nas classes heteroatômicas dos compostos oxigenados contendo mais de dois átomos de oxigênio

acessados por meio de FT-ICR MS ESI(-) ($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, $\text{NO}_3^-/(\text{NO} + \text{NO}_2)$, NO_x/N_1 , $(\text{O}_4 + \text{O}_3)/(\text{O}_2 + \text{O}_1)$, $\text{O}_4/(\text{O}_2 + \text{O}_1)$, O_3/O), para avaliar os efeitos da fotooxidação na composição polar de óleos quando expostos a radiação solar. Essas razões, tendem a aumentar com a exposição do óleo a fotooxidação, devido ao aumento na abundância dessas classes oxigenadas quando o óleo é exposto aos processos fotooxidativos (LIMA *et al.*, 2021).

Na classe O2 são encontrados os ácidos acíclicos, os ácidos graxos, que são susceptíveis e formados pela processos de biodegradação e os ácidos cíclicos, os naftênicos e aromáticos, compostos mais resistentes a esses processos (MARTINS *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2021). Diversas razões podem ser utilizadas para avaliar os níveis de biodegradação de um óleo utilizando os compostos da classe O2. KIM *et al.* (2005) propôs uma razão entre os ácidos acíclicos e os ácidos naftênicos cíclicos (A/C), que é calculada através da razão DBE 1 (Equivalente de dupla ligação e anel)/DBE 2-4. VAZ *et al.* (2013) sugeriu uma modificação para a razão A/C, ampliando a faixa de DBE para os ácidos naftênicos, sendo calculada entre os compostos de DBE 1 e DBE 2-6, e um novo parâmetro chamado índice SA (Índice dos ácidos saturados), que é calculado pela soma da abundância relativa de DBE 1-6 para a classe O₂. MARTINS *et al.* (2017) sugeriu uma modificação no índice SA, removendo os compostos de DBE 1, utilizando somente os compostos de DBE 2-6. Todas essas razões vem sendo utilizadas com êxito para avaliação da extensão da biodegradação não só de óleo cru, como também de óleos derramados (LIMA *et al.*, 2021; LIMA *et al.*, 2023).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo investigar os derramamentos de óleo ocorridos em 2019 e 2022 no litoral do estado do Ceará por meio de uma abordagem geoquímica ambiental forense.

3.2 Objetivos específicos

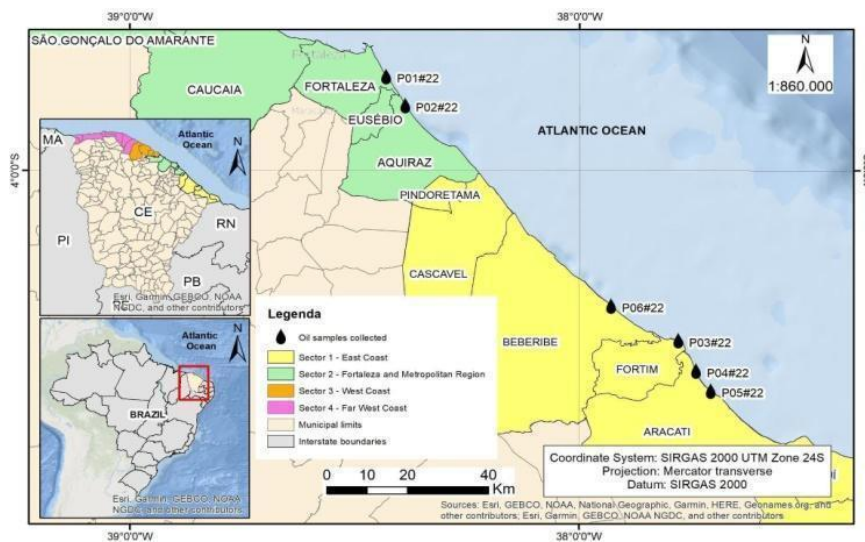
- Investigar se os derramamentos de óleo ocorridos em 2019 e 2022 têm a mesma origem a partir da análise dos compostos biomarcadores resistentes ao intemperismo, acessados por cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC x GC) e os compostos polares básicas pela técnica de ESI(+) FT-ICR MS.
- Caracterizar a origem geoquímica dos óleos derramados em 2019 e 2022 no litoral do estado do Ceará.
- Avaliar os efeitos intempéricos na composição química dos óleos através dos *n*-alcanos e isoprenóides, por meio do GC-DIC e dos compostos polares ácidos, utilizando o ESI(-) FT-ICR.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta das amostras de óleo

Para o derramamento de óleo de 2022, seis amostras estão sendo avaliadas neste estudo: P01#2022, P02#2022, P03#2022, P04#2022, P05#2022 e P06#2022. Estas foram coletadas em 28 de janeiro em praias que cobrem uma extensão de 130 quilômetros ao longo do litoral leste do estado do Ceará, logo após o aparecimento de óleo nos locais. As localizações das amostras coletadas em 2022 e 2019 são apresentadas na Figura 7 e na tabela S1, no material suplementar.

Figura 6 - Localização das amostras coletas em janeiro de 2022.



Fonte: O autor.

A Figura S1, do material suplementar apresenta as fotografias das amostras de óleo antes de serem coletadas nas praias. Essas amostras tinham aspectos de óleos escuros e viscosos, sobre ou misturados com sedimentos, principalmente areia (Figura 8).

Figura 7 - Amostra de óleo coletado no ponto P04#22



Fonte: O autor.

Para o derramamento de óleo de 2019, uma série de amostras (P01#2019 a P13#2019) foram coletadas em setembro e outubro em praias do Estado do Ceará, também logo após o aparecimento de óleo nos locais. Visto que essas amostras compartilham a mesma origem (REDDY *et al.*, 2022), ou seja, apresetam uma similaridade no seu perfil químico, duas delas foram escolhidas para serem aplicadas neste estudo: amostras P01#2019 e P02#2019.

4.2 Materiais

4.2.1. Solventes e reagentes

Os solventes utilizados foram: hexano (BIOGRADE) e diclorometano (SIGMA-ALDRICH) grau HPLC. Os reagentes utilizados foram: lâ de vidro (ÊXODO CIENTÍFICA), sílica-gel (70-230 mesh; NEON), sulfato de sódio anidro (SIGMA-ALDRICH). Os padrões utilizados para o controle de qualidade analítico foram: solução com a mistura de *n*-alcanos do *n*-C10 a *n*-C38 e os alcanos isoprenóides pristano e fitano (ACCUSTANDARD), tetracosane- d_{50} utilizado como padrão interno (PI, ACCUSTANDARD) e triacontane d_{62} utilizado como padrão *surrogate* (PS, ACCUSTANDARD).

4.2.2. Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados durante a etapa experimental foram: Balança analítica (OHAUS), vórtex (BIOMATIC), centrifuga (EPPENDORF) rotaevaporador (FISATOM). Como também, vidrarias auxiliares, bureta, béquer, Erlenmeyer, bastão de vidro, balão volumétrico e balão de fundo chato.

4.3 Controle de qualidade analítico

O método do padrão interno foi escolhido para as análises GC-DIC, considerando o fato de que ele independe de pequenas mudanças em variáveis experimentais como temperatura da coluna e tamanho da amostra (RIBANI., 2004). A escolha do teracosane deuterado (*n*-C24) como padrão interno (PI) respeitou alguns requisitos necessários (RIBANI., 2004), tendo algumas similaridades com os analitos de interesse, tempo de retenção próximo dessas substâncias, não reage com os analitos, não fazer parte da amostra, e quando cromatografado,

fica separado das demais substâncias.

Uma curva de calibração de 11 níveis foi construída utilizando uma solução padrão de *n*-alcanos (Série homóloga *n*-C8 a *n*-C38, contendo os isoprenóides pristano e fitano) nas seguintes concentrações: 0,5, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20 ppm, em triplicata. A curva foi construída relacionando a razão das áreas (área da substância/área do PI).

O coeficiente de correlação (R) foi determinado, pois permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, quanto mais próximo esse valor for de 1,0 menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais, e conseqüentemente menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (RIBANI., 2004).

O limite de detecção (LD) foi determinado através do método baseado em parâmetros da curva analítica (RIBANI., 2004), conforme mostrado na equação 3:

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (3)$$

Onde: *s* é a estimativa do desvio padrão da resposta e *S* representa a inclinação, ou o coeficiente angular da curva.

O limite de quantificação (LQ), assim como o LD, também foi determinado através do método baseado em parâmetros da curva analítica, conforme mostrado na equação 4:

$$LD = 10 \times \frac{s}{S} \quad (4)$$

O triacontane deuterado (*n*-C30, padrão *surrogate*) foi adicionado durante o procedimento em cada uma das amostras, com o objetivo de avaliar a eficiência de recuperação do método, considerando o fato de que essa substância apresenta um comportamento químico e físico representativo das substâncias de interesse.

Foi realizada uma análise do branco de extração e uma limpeza da coluna diariamente, utilizando as mesmas condições cromatográficas do método de análises das amostras (CG-DIC; Figura S2, material suplementar).

4.4 Análises composicional das amostras de óleo

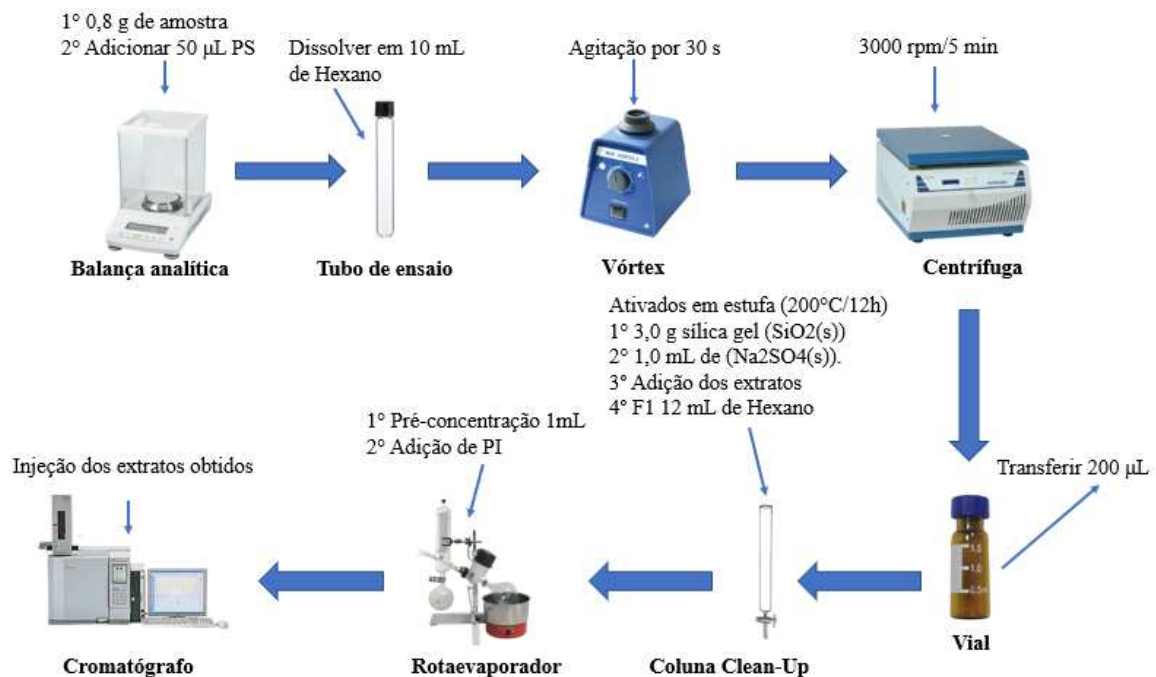
Uma abordagem de várias camadas foi usada para analisar a composição química das amostras, onde os picos bases, íons moleculares, e as series homologadas dos compostos foram

essenciais para a identificação do perfil químico dos óleos coletadas ao longo da costa do estado do Ceará. As amostras foram analisadas por GC-DIC, para visualização dos *n*-alcanos e isoprenóides (Pr e Fit). Os biomarcadores esteranos (m/z 217), diasteranos (m/z 217), tricíclicos e tetracíclicos terpanos (m/z 191), Hopanos (m/z 191), esteroides triaromáticos (m/z 231) e benzohopanos (m/z 191) foram analisados por GC×GC- DIC e o tempo de retenção e espectros de massa foram obtidos por GC×GC-HRT e os compostos polares ácidos foram analisados por meio do FT-ICR MS ESI(-) e os básicos por meio de ESI(+).

4.4.1 Extração dos hidrocarbonetos alifáticos e análises no GC-DIC

O procedimento experimental foi baseado no descrito por STOUT e WANG et al., 2016 e pode ser visualizado na Figura 9).

Figura 8 - Fluxograma de preparo das amostras de óleo para análises GC-DIC.



Fonte: O autor.

Inicialmente os adsorventes sulfato de sódio e sílica gel foram ativadas em uma estufa a 200°C durante 12 horas. Cerca de 0,8 g das amostras de óleo foram pesadas e dissolvidas em 10 mL de hexano (80 mg/mL), foi feito a adição do PS em quantidade suficiente para se obter uma concentração final de 5 ppm, a solução foi agitada por 30 s em um vórtex e em seguida centrifugadas a 3000 rpm durante 5 min. Após isso, transferiu-se 200 µL das amostras para um

vial de 1,5 mL.

Em seguida, foi realizado um *clean-up* utilizando uma coluna de 12 mm de diâmetro contendo 3,0 g de sílica gel e 1 cm de sulfato de sódio. Posteriormente, as amostras foram adicionadas a coluna e os hidrocarbonetos saturados foram eluídos em 12 mL de hexano. Na etapa final as amostras obtidas após o *clean-up* foram pré-concentradas até o volume de 1 mL utilizando um rotaevaporador. A fração F1, foi adicionado o padrão interno (PI, 8 ppm), para posterior análises dos *n*-alcanos e isoprenóides no CG-DIC.

As análises CG-DIC foram realizadas no laboratório de cromatografia gasosa, no departamento de química analítica e físico-química, da universidade federal do Ceará (UFC), em colaboração com o professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

As frações F1 foram injetadas em um CG-DIC modelo Shimadzu (Figura 10) usando uma coluna capilar ELITE-1 (100% dimetilpolissiloxano; 25 m x 0,20 mm x 0,33 µm) com o intuito de identificar e quantificar os *n*-alcanos (C₈ a C₃₄) e isoprenóides.

As condições cromatográficas que podem ser visualizadas na Figura S2 do material suplementar, foram as seguintes: Gás de arraste: hidrogênio (1,5 mL/min.); modo de injeção: splitless; temperatura do injetor e do detector: 200 e 300 °C, respectivamente. O programa de temperatura empregado foi de 70° C durante 7 min. e uma taxa de aquecimento de 6 °C/min. até 300°C, permanecendo constante por 15 min. O tempo total de corrida foi de 60 minutos.

Figura 9 - Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chama (CG-DIC).



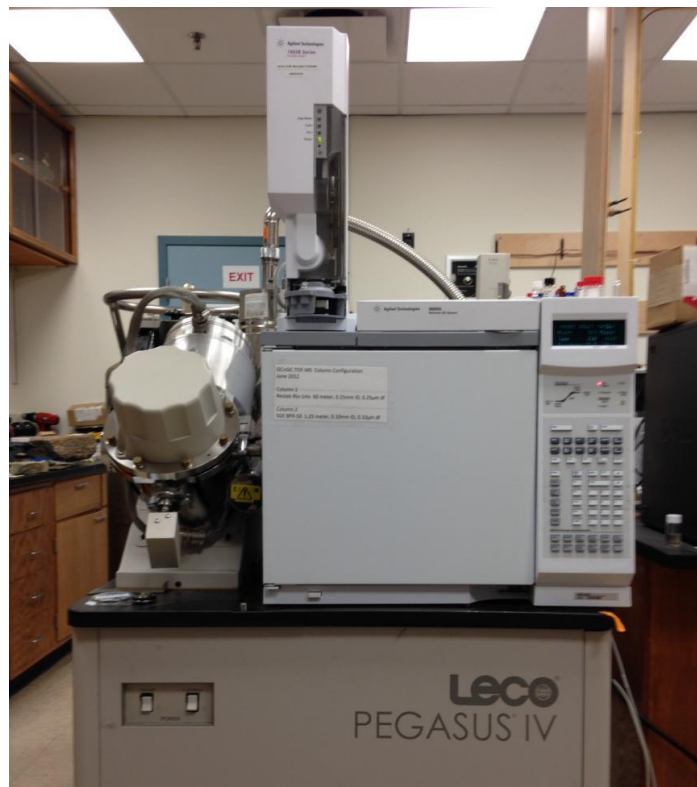
Fonte: O autor.

4.4.2 análises dos biomarcadores por cromatografia gasosa bidimensional (CGxCG-DIC)

As análises de CG×CG-DIC foram realizadas no Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI, Estados Unidos), em colaboração com os pesquisadores Dr. Chistopher M. Reddy e Robert K. Nelson.

Um CG×CG-DIC da marca Agilent 7890A foi utilizado para análises dos compostos biomarcadores, onde os analitos foram confirmados utilizando um GC acoplado a um espectrômetro de massas por tempo de voo (GCxGC-MS/TOF); ambos os equipamentos contendo um amostrador automático modelo 7638B series da *Agilent* (Figura 11). A coluna de primeira dimensão foi uma Restek Rxi-1ms não polar (59 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e as separações de segunda dimensão foram realizadas em uma coluna de 50% de fenil polisilfenileno-siloxano (SGE BPX50, 1,25 m x 0,10 mm x 0,1 µm).

Figura 10 - Cromatógrafo gasoso bidimensional acoplado a um espectrômetro de massas.



Adaptado de: OLIVEIRA., 2016

Alíquotas de 1 µL de cada amostra foram injetadas em um injetor sem divisão a 310°C com um tempo de purga de 0,5 minutos. A coluna de primeira dimensão e o modulador criogênico de estágio duplo residem no forno principal e a coluna de segunda dimensão está

alojada em um forno separado, permitindo o controle de temperatura independente de todos os três componentes.

O programa de temperatura CG×CG-DIC do forno principal foi isotérmico a 65 °C (12,50 min.) e foi então aumentado de 65 para 340 °C a 1,25 °C min⁻¹ e o forno de segunda dimensão foi programado para permanecer isotérmica a 70°C (12,50 min.) e depois aumentada de 70 a 345°C a 1,25°C min⁻¹. A largura de pulso do jato quente foi de 1,00 segundo e o período de modulação foi de 6,50 segundos com um período de resfriamento de 2,25 segundos entre os estágios.

4.4.3. Análises por espectrometria de massas (FT-ICR MS)

As análises de ESI (-) e ES I(+) FT-ICR MS foram realizadas no Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas (LACEM), no Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás (UFG), em colaboração com o professor Dr. Boniek G. Vaz e a pesquisadora Dra. Danielle M.M. Franco.

Figura 11 - Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier de 7 tesla (FT-ICR MS).



Fonte: Instituto de química, LACEM (UFG).

O óleo total foi analisado por meio de ESI(-) e ESI(+), onde as amostras foram diluídas em uma mistura de tolueno/metanol (1:1 V/V) para se obter uma concentração de 0,5 mg/mL. Para as análises ESI (-), foi feito a adição de hidróxido de amônio (5%) para auxiliar o processo de desprotonação e o ácido fórmico (5%) foi adicionado para auxiliar no processo de protonação nas análises ESI(+). As amostras foram infundidas na fonte ESI usando uma bomba de seringa ajustada para fornecer 240 $\mu\text{L}/\text{h}$. Foi feito um ajuste na tensão capilar e na pressão do gás do nebulizador para $\pm 4,5$ kV e 1,3 bar.

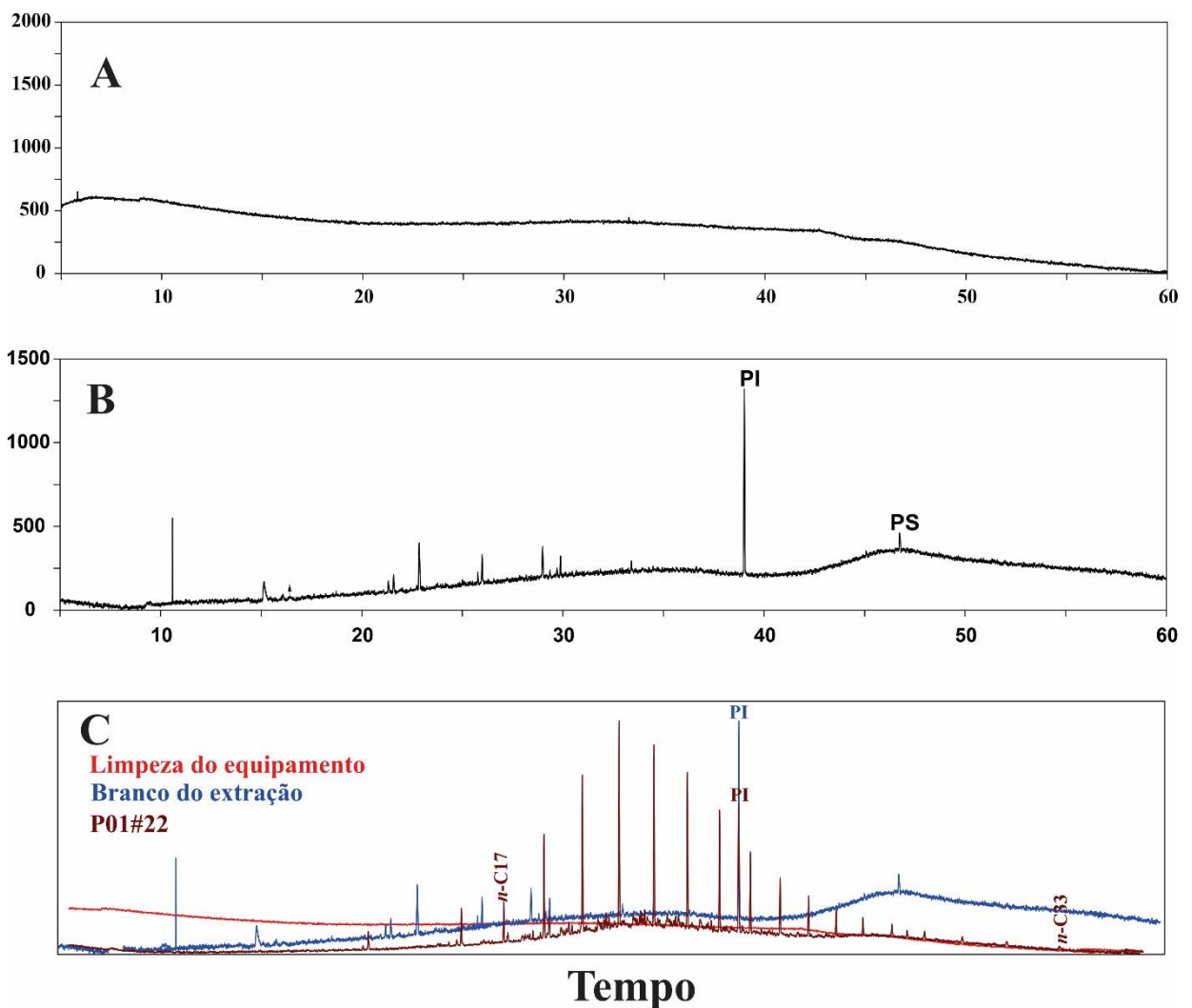
Um 2xR FT-ICR MS (Bruker Daltonics - Bremen, Alemanha) 7T SolariX (Figura 12) acoplado à fonte de ionização por electrospray (ESI) de modo negativo foi utilizado para adquirir os espectros de massas. O nitrogênio foi utilizado como gás de secagem com uma vazão de $4,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma bomba de seringa com uma vazão de $240 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ foi utilizada para a injeção das amostras. Os íons foram acumulados na célula de colisão por $0,005 \text{ s}$ e transferidos para a célula ICR em $0,6 - 1 \text{ ms}$. Os espectros foram previamente analisados no LTQ Fleet para verificar a distribuição gaussiana. O modo de magnitude com a faixa de detecção m/z 150-2000 foi utilizado para adquirir um conjunto de dados de 8MW. A detecção de 2ω (quadrupolo) foi usada para fornecer alta resolução em uma taxa de varredura rápida. Um total de 300 varreduras foram adquiridas para obter espectros com excelentes valores de sinal/ruído para cada uma das amostras. Para os dados apodizados, o poder de resolução medido em m/z 400 foi de 880.000. Os dados foram calibrados internamente usando séries homólogas de classe de nitrogênio neutro (N1) em ambos os modos, usando o software Data Analysis 4.2 (Bruker Daltonics GmbH, Bremen, Alemanha).

5.0. RESULTADOS E DISSCUSSÕES

5.1 controle de qualidade analítico

Os parâmetros analíticos da curva para cada um dos analitos (equação da reta, R^2 , LD e LQ) podem ser visualizados na tabela S2, no material suplementar. O coeficiente de correlação (R) apresentou valores aceitáveis, com R^2 entre 0,916 e 0,996. O cromatograma do branco de extração apresentou alguns picos inesperados, provavelmente referentes a alguns contaminantes (Figura 13b). Esses compostos indesejados, não interferiram nas análises das amostras, já que os seus tempos de retenção não coeluem com nenhum analito presente na série homologa dos *n*-alcanos (Figura 13c).

Figura 12 - Cromatogramas (a) limpeza do equipamento e (b) branco extração (c) sobreposição.



A eficiência do método de extração para a análises CG-DIC, avaliada usando o padrão *surrogate* (PS), apresentou uma recuperação que variou de 79,87 a 107,79% (Tabela 2), dentre da faixa aceitável, entre 50 e 120%, considerando a complexidade da matriz do petróleo (RIBANI., 2004).

Tabela 1 - Recuperações obtidas para o padrão surrogate (PS) em cada análise das amostras de 2019 e 2022 por CG-DIC.

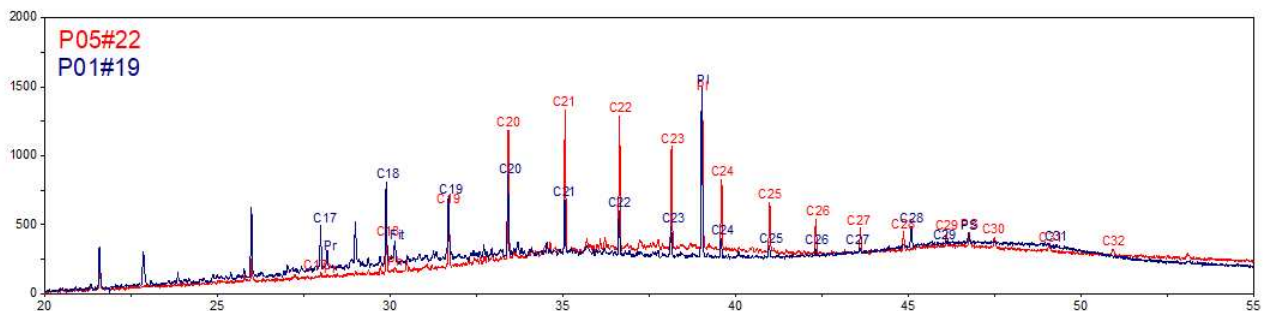
Samples	P01#22	P02#22	P03#22	P04#22	P05#22	P06#22	P01#19	P02#19
% SS	98,70	90,91	79,87	92,86	107,79	100	83,15	106,50

5.2 Análises cromatográficas por meio de GC-DIC

5.2.1. Caracterização do fingerprint cromatográfico

Através da Figura 14 e dos cromatogramas individuais para amostras dos óleos de 2019 e 2022 (Figura S3, no material suplementar), é possível observar que as seis amostras do derramamento de óleo de 2022 (P01#22 a P06#22) e as duas amostras de 2019 (P0#19 e P02#19), coletadas ao longo da costa do estado do Ceará, apresentam perfis cromatográficos CG-DIC semelhantes (*Fingerprinting*), com *n*-alcanos variando de *n*-C17 a *n*-C34 e os isoprenóides pristano (Pr) e fitano (Fit) presentes em abundâncias muito baixas, ou mesmo não detectados.

Figura 13 - Sobreposição dos cromatogramas CG-DIC representativos das amostras de óleo coletadas na mesma praia em 2022 (amostra P05#22) e 2019 (amostra P01#19).



A ausência de hidrocarbonetos de baixo peso molecular ($<n$ -C17) nos cromatogramas provavelmente se deve à evaporação, que é o processo de intemperismo predominante que

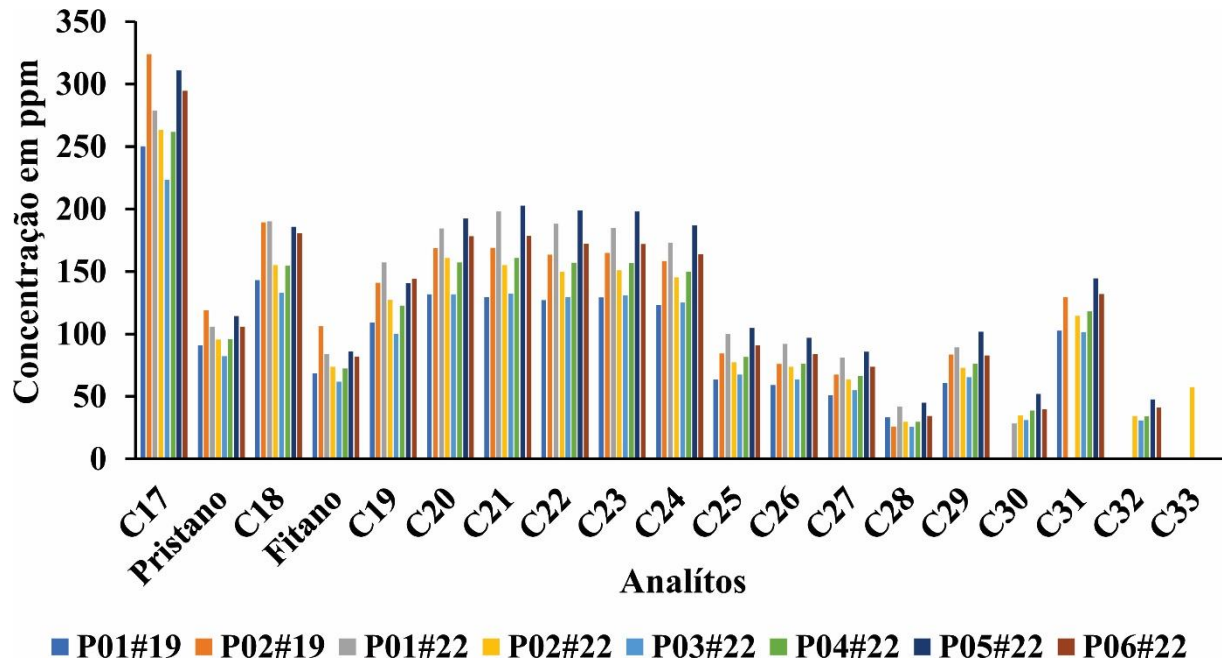
inicialmente degrada os óleos derramados expostos ao meio ambiente (STOUT *et al.*, 2016; ALBAIGÉS *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2021; FILEWOOD *et al.*, 2022). A presença da MCNR indica a ocorrência de outros processos de intemperismo, como biodegradação ou fotooxidação (STOUT *et al.*, 2016; ALBAIGÉS *et al.*, 2018; FILEWOOD *et al.*, 2022), embora a alta abundância dos *n*-alcanos *n*-C17 a *n*-C34 indicar que a biodegradação, caso tenha atuado, ocorreu de forma menos intensa na remoção desses compostos.

5.2.2. Concentrações obtidas para os *n*-alcanos e isoprenóides (pristano e fitano)

As concentrações individuais para os *n*-alcanos e isoprenóides foram calculadas e os valores são apresentadas na tabela S3, no material suplementar. Para as amostras de 2019, as concentrações individuais variaram entre 26,04 a 324,04 ppm, com concentração total de *n*-alcanos e isoprenóides de 1672 e 2170 ppm para as amostras P01#19 e P02#19, respectivamente. As seis amostras de 2022, apresentaram concentrações individuais variando entre 28,33 a 310,74 ppm, com concentração total de *n*-alcanos e isoprenóides variando entre 1690,10 a 2494,19 ppm.

Através da Figura 15, que apresenta os níveis de *n*-alcanos e isoprenóides para as amostras de óleo coletadas nas praias do Ceará em 2019 e 2022, é possível observar um perfil semelhante nos níveis de concentrações para ambas as amostras, com maiores valores de concentração obtido para o *n*-C17 e menores valores para o *n*-C33, que foi detectado somente na amostra P02#22. Além disso, é observado para ambas as amostras um perfil de sino, característico de amostras petrolíficas (FINGAS e BROWN 2014).

Figura 14 - Níveis de *n*-alcanos e isoprenóides para as amostras de óleo coletadas nas praias do Ceará em 2019 e 2022.



5.2.3 Mistura complexa não resolvida (MCNR)

A MCNR foi quantificada e o percentual dos picos resolvidos em relação a MCNR foi determinado, conforme observado na tabela 2. Esses resultados são úteis para comparar o nível de intemperismo sofrido pelas amostras. As amostras P01#19, P02#19 e P05#22 apresentam valores mais elevados de concentração da MCNR, com destaque para a amostras P05#22, com concentração de 32885 ppm, valor bem mais elevado que as demais, e baixo % Res/MCNR, esses valores, podem indicar um nível de intemperismo maior para essas amostras em relação as demais (Stout et al., 2016; Filewood et al., 2022).

Tabela 2 - Avaliação da mistura complexa não resolvida (MCNR)

Amostras	P01#22	P02#22	P03#22	P04#22	P05#22	P06#22	P01#19	P02#19
^a Res/MCNR (%)	7,33	6,56	4,50	5,45	2,47	4,77	1,73	3,09
[MCNR] ppm	15242	9592	9849	11292	32885	17053	22632	18446

^a($\sum n$ -C17-33 + Pristano + Fitano)/MCNR

5.2.4 Razões de diagnóstico para *n*-alcanos e isoprenóides

A Tabela 3 apresenta as razões geoquímicas com base nos *n*-alcanos e isoprenóides analisados por CG-DIC. Pode-se observar alguma variação nos parâmetros entre as amostras, que pode ser explicado pelas diferentes taxas e tipos de processos de intemperismo que essas amostras de óleo derramado sofreram, visto que foram coletadas em diferentes pontos da costa cearense e considerando que os *n*-alcanos e isoprenóides são muito suscetíveis a processos de degradação (Stout *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2013; FILEWOOD *et al.*, 2022).

Tabela 3 - Razões geoquímicas com base nos *n*-alcanos e isoprenóides.

Amostras	P01#22	P02#22	P03#22	P04#22	P05#22	P06#22	P01#19	P02#19
^a Res/MCNR (%)	7,33	6,56	4,50	5,45	2,47	4,77	1,73	3,09
^b Pr/Fit	0,44	0,39	0,44	0,38	0,31	0,45	0,84	0,31
^c Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	0,26	0,30	0,41	0,32	0,39	0,29	0,41	0,46
^d Fit/ <i>n</i> -C ₁₈	0,24	0,35	0,18	0,24	0,14	0,25	0,38	0,98
^e RTA	0,25	0,22	0,45	0,38	0,83	0,28	0,07	0,12
^f IPC	1,18	0,90	0,97	1,01	1,00	1,07	0,58	1,99

^a(Σn -C₁₇₋₃₃ + Pristano + Fitano)/MCNR; ^b Pristano/Fitano; ^c Pristano/*n*-C₁₇; ^d Phytane/*n*-C₁₈ alkane; ^eRTA: (C₂₇ + C₂₉ + C₃₁/C₁₅ + C₁₇ + C₁₉) *n*-alcanos; ^fIPC: $1/2[(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})/(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})/(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})]$ *n*-alcanos.

Entre as amostras de 2022, de modo geral, as amostras P03#22, P04#22 e P05#22 apresentaram *fingerprinting* e razões geoquímicas mais distintas, com *n*-C₁₇ e Pr detectados em abundâncias muito baixas e valores mais elevados de RTA. Com exceção da razão Pr/*n*-C₁₇, as razões diferem significativamente para o óleo 2019, o que evidencia ainda mais a sucessibilidade dos *n*-alcanos aos processos de intemperismo, considerando o fato de que as análises dos biomarcadores demonstraram que ambos os óleos de 2019 compartilham a mesma fonte (REDDY *et al.*, 2022). As amostras P01#19, P02#19 e P05#22 apresentam baixo % Res/MCNR, o que pode indicar um nível de intemperismo maior para essas amostras em relação as demais (STOUT *et al.*, 2016; FILEWOOD *et al.*, 2022).

As duas amostras de 2019 e a seis amostras de 2022 apresentaram valores dessa razão Pr/Fit inferiores a 1, indicando um ambiente redutor durante o acúmulo da matéria orgânica (CAVALCANTE *et al.*, 2020; REDDY *et al.*, 2022).

Todas as amostras, de 2019 e 2022 apresentaram valores das razões Pr/*n*-C17 e Fit/*n*-C18 inferiores a 1, o que sugere um derramamento recente de óleo, levando em consideração que a biodegradação significativa levaria um aumento nessa razão (WANG *et al.*, 2013; ZHANG, Y. *et al.*, 2021).

Ambos os óleos de 2019 e 2022 apresentaram valores para a razão RTA inferiores a 1 (Tabela 3), indicando contribuição de matéria orgânica terrígena para a formação dos hidrocarbonetos de ambos os óleos (CAVALCANTE, 2020). No entanto, os *n*-alcanos de baixo peso molecular (*n*-C15, *n*-C17 e *n*-C19) são menos resistentes aos processos intempéricos do que os de maior peso molecular (*n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31), e portanto, essa razão pode ter sido afetada pelo intemperismo e assim gerar uma interpretação errônea da origem da matéria orgânica dos óleos.

As seis amostras de 2022 apresentaram valores de IPC próximo de 1, indicando a maturidade dos óleos que chegaram nas praias do Ceará em 2022, porém as amostras de 2019 apresentaram valores distintos do óleo de 2022, com IPC consideravelmente inferior a 1 (0,58) para a amostra P01#19 e superior a 1 (1,99) para a amostra P02#19, o que pode estar relacionado aos efeitos intempéricos, como a biodegradação (YANG *et al.*, 2018, FERNANDES *et al.* 2022).

Apesar dessas semelhanças e diferenças nas razões obtidas para os *n*-alcanos e os isoprenóides, não é apropriado a utilização desses compostos para comparativo entre as amostras coletadas em 2019 e 2022, considerando a sua suscetibilidade aos processos de intemperismo, tais como volatilização, fotooxidação, solubilização e biodegradação. Assim, para investigar a correlação entre os óleos derramados é mais adequado usar os hidrocarbonetos mais resistentes aos efeitos intempéricos, como os biomarcadores alifáticos terpanos e esteranos.

5.3 Biomarcadores alifáticos e aromáticos por CG × CG

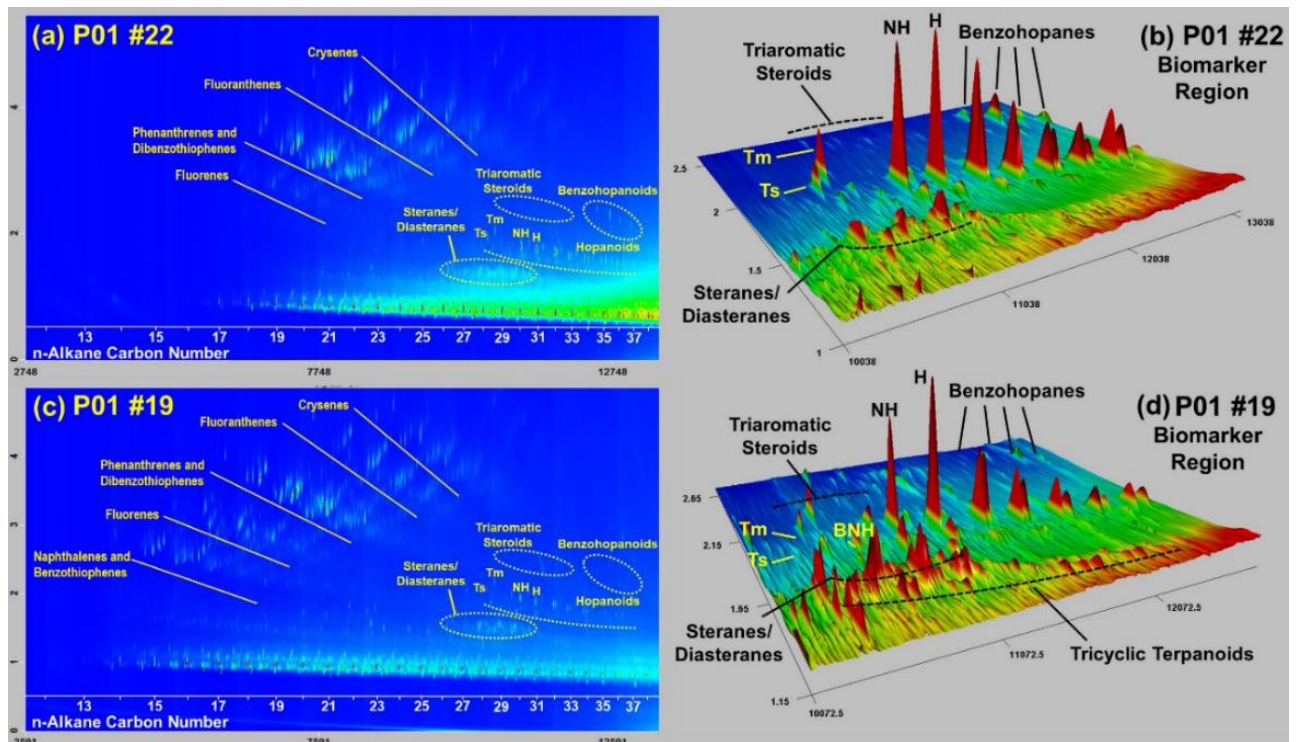
5.3.1 Análises do perfil dos biomarcadores

A semelhança dos perfis dos cromatogramas obtidos das análises CG×CG-DIC na região do biomarcador (Figura S4, material suplementar) sugere que todas as seis amostras de

óleo compartilham a mesma fonte, indicando que o óleo que apareceu ao longo dos 130 km do litoral leste do estado do Ceará em 2022 é originado do mesmo evento ou incidente. Os hopanos, esteranos e diasteranos são biomarcadores muito resistentes aos processos de intemperismo, e assim comumente aplicados na correlação de óleo derramado-fonte (AREKHI *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2013).

No entanto, um comparativo na região do biomarcador para terpanos e esteranos entre os cromatogramas das amostras coletadas em 2022 (Figura 16b) e 2019 (Figura 16d), demonstra que existem inúmeras características distintivas. Os esteranos, diasteranos, esteroides triarômáticos (TA), tricíclicos terpanos e 28,30-bisnorhopano (BNH) são muito mais abundantes nas amostras coletadas em 2019. No entanto, os hopanos, benzohopanos e o 25-norhopano (NH) são mais abundantes nas amostras coletadas em 2022. Como a maioria desses biomarcadores são muito resistentes aos processos de intemperismo, sendo comumente aplicados a correlações óleo derramado-fonte (AREKHI *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2013), as diferenças entre as amostras de óleo de 2022 e 2019 indicam que elas não vieram da mesma fonte.

Figura 15 - Cromatogramas CG×CG-DIC representativos das amostras de óleo derramado em 2022 e 2019.



5.3.2 Razões de biomarcadores com base nos terpanos, esteranos e esteróides triaromáticos

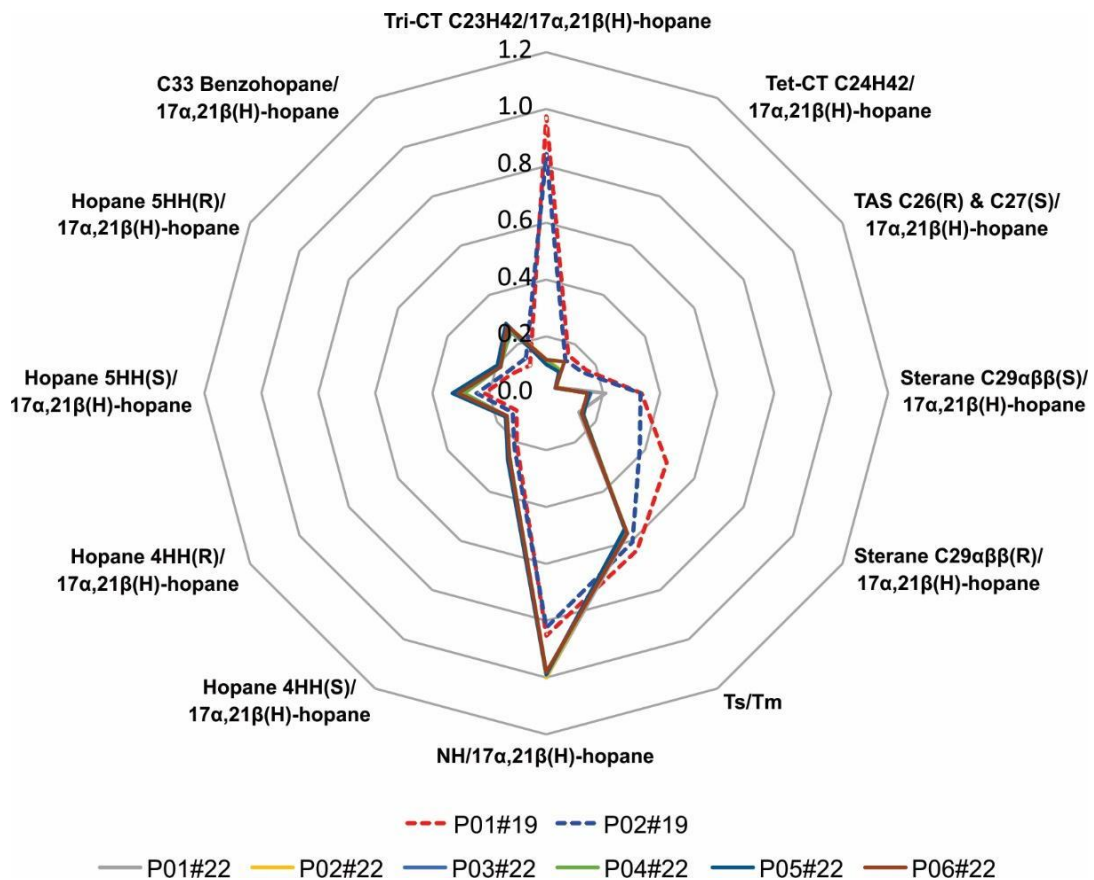
A Figura 17 apresenta um gráfico radar contendo doze razões de biomarcadores com base nos terpanos, esteranos e esteróides triaromáticos, o qual foi construído para melhor visualizar a possível falta de correlação entre os eventos de 2019 e 2022. Os valores individuais das razões para cada amostra podem ser consultados na Tabela S4, no material suplementar.

As razões obtidas por meio do GC x GC-DIC apresentaram baixos valores de desvio padrão relativo (DVPR; <7%) para as seis amostras do óleo de 2022 (Figura 17 e Tabela S4), o que confirma a similaridade entre essas amostras. Apenas as razões C24H42 Tet-CT/17 α ,21 β (H)-hopano e C29 $\alpha\beta\beta$ (S) esterano/17 α ,21 β (H)-hopano apresentaram valores de DVPR mais elevados, de aproximadamente 15%, que pode ser devido à baixa abundância por exemplo do C24H42 tetracíclico terpano, ou alta suscetibilidade de alguns compostos sob condições climáticas severas (por exemplo, condições tropicais; Reddy et al., 2022).

Por outro lado, as razões de diagnóstico (Figura 17 e tabela S4) mostraram que as seis amostras de 2022 não se correlacionaram com as amostras de 2019, pois os valores de DVPR para todas as amostras de 2022 e 2019, foi superior a 7%, (exceto para Ts/Tm, 5,31%). Além disso, algumas razões apresentaram elevados valores de DVPR (>40%), como o Tri-CT C23H42/17 α , 21 β (H)-hopano (118%), TAS C26(R) & C27(S)/17 α ,21 β (H)-hopano (78,1%), esterano C29 $\alpha\beta\beta$ (S)/17 α ,21 β (H)-hopano (41,0%) e esterano C29 $\alpha\beta\beta$ (R)/17 α ,21 β (H)-hopano (62,6%), o que reforça a ideia de que os óleos de 2019 e 2022 não compartilham da mesma origem.

Figura 16 - Gráfico de radar comparando as razões de biomarcadores para as amostras coletadas

em 2022 e 2019.



A partir do gráfico de radar (Figura 17), é possível observar um valor significativamente mais alto para a razão tri-CT C23H42/17 α (H),21 β (H)-hopano para a amostra de óleo de 2019. A presença do C23 tricíclico terpano em alta abundância nos óleos derramados coletados em 2019 é uma assinatura chave que os correlaciona com o petróleo venezuelano (REDDY *et al.*, 2022). No entanto, este biomarcador está presente em abundância muito baixa nas amostras de óleo de 2022, o que aponta outra fonte, levando em consideração que qualquer biodegradação ou outros processos de intemperismo não degradariam preferencialmente os tricíclicos sobre os *n*-alcanos, caso esse óleo estivesse ficado exposto ao meio ambiente desde seu possível derramamento em 2019.

Além disso, a razão TAS C26(R)+C27(S)/17 α (H),21 β (H)-hopano é maior na amostra de óleo de 2019 (Figura 12), já que os esteróides triaromáticos foram detectados em abundância apenas nessas amostras. As razões C29 $\alpha\beta\beta$ (R)/17 α (H),21 β (H)-hopano e C29 $\alpha\beta\beta$ (S)/17 α (H),21 β (H)-hopano também são maiores na amostra de óleo de 2019, já que os C29 esteranos foram detectados em maior abundância nessas amostras.

A razão Ts/Tm (tabela S4, no material suplementar) é maior nas amostras de óleo de 2019 em relação à amostra de óleo de 2022, o que pode indicar um maior nível de maturidade térmica para este óleo, pois durante a fase de catagênese na formação do petróleo, o C27 18 α -trisorhopano (Ts) é mais estável que o C27 17 α -trisorhopano (Tm) (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978). Os menores valores das razões 4HH(R)/17 α (H),21 β (H)-hopano e 5HH(R)/17 α (H),21 β (H)-hopano em comparação com os valores das razões 4HH(S)/17 α (H),21 β (H)-hopano e 5HH(S)/17 α (H),21 β (H)-hopano para as amostras de óleo de 2019, respectivamente, confirmam sua maior maturidade térmica, considerando que os hopanos produzidos biologicamente com configuração 22R são convertidos em uma mistura de diastereômeros 22R e 22S (PETERS *et al.*, 2005), no qual o isômero geológico 22S é mais estável termicamente.

Em relação às características da rocha geradora dos óleos coletados em 2019, ele têm majoritariamente um aporte de matéria orgânica marinha, com base em várias distribuições de biomarcadores, incluindo a maior abundância do C23 tricíclico terpano, baixa abundância de hopanos sobre os esteranos (OLIVEIRA *et al.*, 2020), uma maior abundância tanto de oleanano quanto de 24-norcolestanos (CARREGOSA *et al.*, 2021) e a distribuição de hidrocarbonetos derivados de carotenoides (REDDY *et al.*, 2022), reforçando uma matéria orgânica com um origem marinha.

Para o óleo derramado em 2022, conforme observado na tabela 4, os altos valores das razões C31 HH (R)/C30 H (0,49-0,50), C35/C34 HH (S) (1,12-1,22), NH/C30 H (0,98-1,00) e para o índice do C35 HH (14,40-15,50 %), juntamente com o baixo valor da razão esteranos/hopanes (0,20 – 0,25) sugere que esse óleo foi gerado a partir de rochas geradoras carbonáticas marinha, provavelmente em um ambiente deposicional anóxico, o que vai de acordo com o que foi observado para a razão Pr/Ph (PETERS *et al.*, 2005).

Tabela 4 - Razões de diagnóstico usadas para avaliar a origem geológica do óleo de 2022.

Razões	P01#22	P02#22	P03#22	P04#22	P05#22	P06#22
^a Esteranos regulares/17 α -hopanos	0,23	0,21	0,21	0,25	0,23	0,20
^b NH/C30H	0,94	0,94	0,97	0,67	0,98	0,95

^c C35/C34 HH (S)	1,12	1,14	1,36	1,05	0,99	1,14
^d C31HH (R)/C30H	0,50	0,50	0,50	0,50	0,49	0,49
^e HH index = (C35/(C31-C35) R+S)	14,99	14,83	15,02	14,36	15,54	14,91

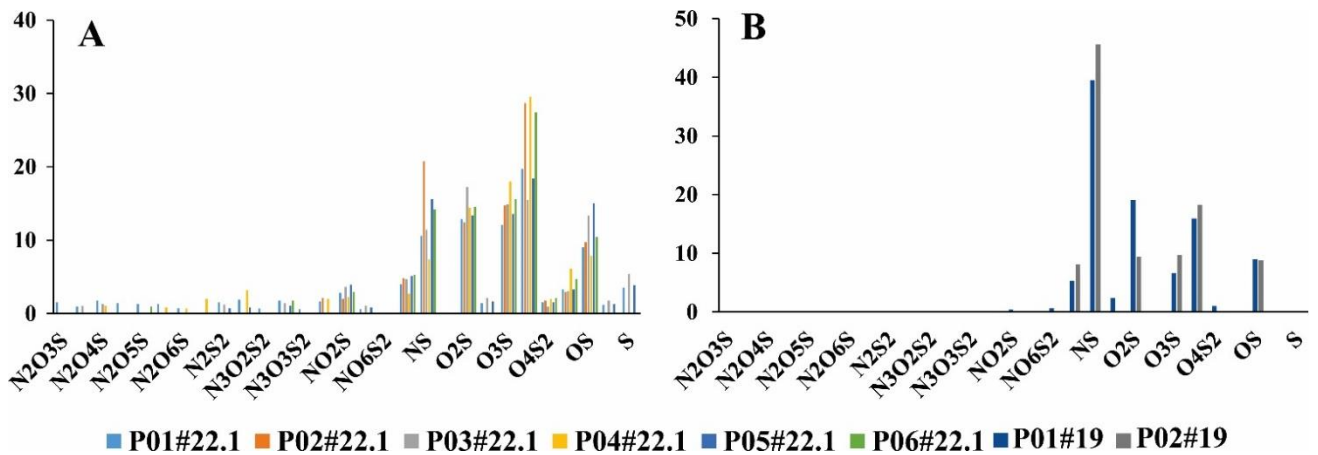
^aC27, C28, C29 $\alpha\alpha\alpha(20S + 20R)$ e $\alpha\beta\beta(20S + 20R)$ esteranos/(C30 17 α (H),21 β (H)-hopano + 17 α (H),21 β (H)-30-Norhopano + 17 α (H),21 β (H)-22(R+S)-homohopano + 7 α (H),21 β (H)-22(R+S)-bishomohopano + 17 α (H),21 β (H)-22(S)-trishomohopano); ^b17 α (H),21 β (H)-30-norhopano/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ^c17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopano(22S)/17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-tetrakishomohopano(22R); ^d17 α (H),21 β (H)-22(R+S)-homohopano/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ^e[(C35/(C31-C35) (22S+R) homohopanos]*100; f Pristano/Fitano.

5.4. Compostos polares ácidos por ESI (-) FT-ICR MS

A diferença composicional entre os óleos de 2019 e 2022, mostrada anteriormente através do perfil dos biomarcadores, fica ainda mais evidente quando é feito um comparativo entre a distribuição das espécies sulfuradas obtidas por meio de ESI(-) FT-ICR MS para os óleos de 2019 (Figura 18a) e 2022 (Figura 18b). Os óleos de 2022 apresentam similaridades na distribuição das classes heteroatômicas, com uma grande diversidade de classes elementares contendo átomos de enxofre ($N_xO_yS_z$, N_xS_z , N_xS_z , O_yS_z e S_z ; Figura 18a), e com as classes heteroatômicas O_3S , NS , O_2S e OS presentes em maior abundância (Figura 19a). Os óleos de 2019 também foram similares entre si, onde apenas as classes elementares N_xS_z e O_yS_z estão presentes, com as classes heteroatômicas NS , O_4S_2 , O_2S e OS sendo predominantes (Figura 18b). Esses resultados, demonstram que os óleos de 2022 são mais ricos em espécies sulfuradas quando comparados aos óleos de 2019.

Figura 17 - Distribuição das classes heteroatômicas para as espécies sulfuradas obtidas por meio

de ESI(-) FT-ICR MS para os óleos de (a) 2022 e (b) 2019



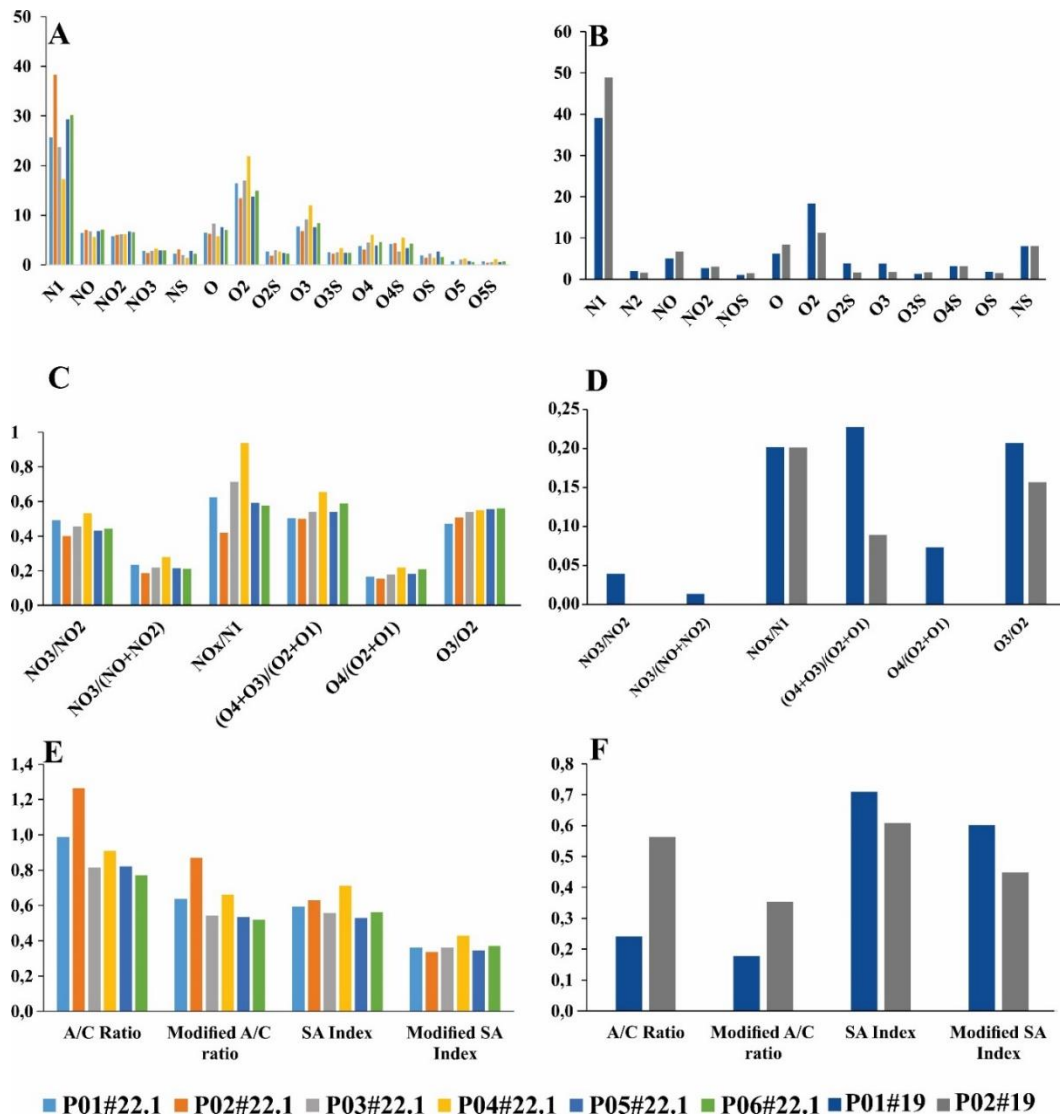
O ESI(-) FT-ICR MS também foi utilizado para avaliar os compostos polares ácidos (por exemplo ácidos carboxílicos e álcoois) que tendem a ser formados quando óleo é exposto aos efeitos intempéricos (CHEN *et al.*, 2016; LIMA *et al.*, 2021; LIMA *et al.*, 2023). A Figura 19 apresenta a distribuição das classes heteroatômicas para os óleos de 2019 e 2022. As classes N₁, O₂, O₃, O₁, NO e NO₂ estão presentes em maior abundância nas seis amostras do óleo de 2022 (Figura 19a). Em relação ao óleo de 2019, as classes N₁, O₂, NS, O₁, NO e O₄S respectivamente, foram as predominantes (Figura 19b). Uma variação considerável na abundância relativa das classes heteroatômicas, é observado para as seis amostras do óleo de 2022 e para as duas amostras do óleo de 2019, provavelmente devido a sucessibilidade desses compostos a processos intempéricos como fotooxidação e biodegradação (CHEN *et al.*, 2016; LIMA *et al.*, 2021).

A presença de classes com mais de dois átomos de oxigênio no óleo de 2022 (O₃, O₃S, O₄, O₄S, O₅ e O₅S; Figura 19a) é um indicativo de que esse óleo foi afetada pelos processos fotooxidativos, uma vez que essas espécies tendem a ser formadas quando o óleo é exposto a luz solar (CHEN *et al.*, 2016; LIMA *et al.*, 2021). O fato de que foi observado uma grande variação na abundância dessas classes entre as seis amostras de 2022 reforça essa ideia, pois as análises dos biomarcadores demonstraram anteriormente que esses óleos compartilham da mesma origem, sendo assim, não seria esperado uma variação considerável na abundância das classes mais oxigenadas caso a fotooxidação não fosse atuante. Dentre as seis amostras do óleo de 2022, a amostra P04#22 foi visivelmente a mais afetada pela fotooxidação, devido a maior abundância das classes oxigenadas (O₃, O₃S, O₄, O₄S e O₅; Figura 19a). Conforme observado na Figura 19b, diferentemente dos óleos de 2022, as duas amostras do óleo de 2019 não

apresentaram espécies mais oxigenadas como O₄ e O₅, indicando que a fotooxidação não foi tão atuante nesses óleos. O fato de que o óleo de 2019 ficou no fundo do mar (SOARES *et al.*, 2022a) pode ter influenciado nesse menor nível de fotooxidação, levando em consideração que com o aumento da profundidade há uma diminuição da incidência dos raios solares nesses óleos (KRAJEWSKI *et al.*, 2018). Esses óleos apresentaram elevada abundância para a classe O₂, um indicativo de que a biodegradação foi mais atuante (LIMA *et al.*, 2021; LIMA *et al.*, 2023).

Figura 18 - Distribuição das classes heteroatômicas (abundância relativa >1%) obtida por FT-ICR MS ESI(-) (a) óleo de 2022, (b) óleo de 2019; razões calculadas para avaliação dos efeitos da fotooxidação (c) óleo de 2022, (d) óleo de 2019 e razões calculadas para avaliação da

biodegradação (e) óleo de 2022 e (f) óleo de 2019



As razões sugeridas por LIMA *et al.* (2021), que tendem a aumentar com a exposição dos óleos a fotooxidação, foram calculadas no presente estudo para avaliar a influência desse efeito intempéricos na composição química dos óleos de 2022 e 2019. Conforme observado na Figura 19c, com exceção da razão O_3/O_2 , todas as razões indicam que a amostra P04#22 foi a mais afetada pela fotooxidação dentre as seis amostras do óleo de 2022, o que corrobora com o que foi observado anteriormente por meio da distribuição das classes heteroatômicas. A ausência das classes NO_3 e O_4 impossibilitou o cálculo de três das seis razões para a amostra P02#19. As demais razões foram calculadas, e apresentaram menores valores para essa amostra, indicando que caso a fotooxidação tenha ocorrido, essa amostra foi menos afetada por este efeito quando comparada a amostra P01#19 (Figura 19d).

A oxidação dos compostos da classe O₁ (álcoois e intermediários de aldeídos), que forma ácidos carboxílicos através da biodegradação, pode estar associada ao aumento da abundância dos compostos das classes O₂, O₃ e O₄ (CHEN *et al.*, 2016). Assim, a presença em elevada abundância dessas classes nas seis amostras do óleo de 2022 (Figura 19a) poderia indicar que além da fotooxidação, a biodegradação também foi atuante, apesar de que a presença de espécies das classes O₃, O₃S, O₄, O₄S, O₅ e O₅S apontam para a fotooxidação como provavelmente mais atuante que a biodegradação. Para os óleos de 2019, a presença em alta abundância da classe O₂ pode estar mais associada a biodegradação, visto que a fotooxidação provavelmente não foi tão atuante.

As razões utilizadas para avaliar a biodegradação, principalmente razão A/C e A/C modificada, apresentaram diferenças significativas entre os óleos de 2019 (Figura 19e) e 2022 (Figura 19f). Os óleos de 2022, apresentam valores para as razões A/C (0,80 a 1,20) e A/C modificada (0,60 a 0,80) coerentes com um óleo pouco biodegradado (KIM *et al.*, 2005; MARTINS *et al.*, 2017, VAZ *et al.*, 2013). Já os óleos de 2019, apresentam valores para a razão A/C (0,20 a 0,60) e A/C modificado (0,20 a 0,40) característicos de óleos com níveis moderados de biodegradação (KIM *et al.*, 2005; MARTINS *et al.*, 2017; VAZ *et al.*, 2013).

As razões de biodegradação calculadas para amostra P04#22 não apresentam uma tendência esperada para a biodegradação (Figura 19e), com elevados valores para as razões A/C (0,91), A/C modificada (0,66), índice SA (0,71) e índice SA modificado (0,43), onde o esperado é que a biodegradação gere um aumento do índice SA (DBE 1-6; VAZ *et al.*, 2013) e do índice SA modificado (DBE 2-6; MARTINS *et al.*, 2017) e uma redução das razões A/C (DBE 1/DBE 2-4; KIM *et al.*, 2005) e A/C modificado (DBE 1/DBE 2-6; VAZ *et al.*, 2013), essa amostra foi descrita anteriormente como sendo a mais afetada fotooxidação, o que pode ter influenciado diretamente nessa tendência inesperada para as razões de biodegradação. Se desconsiderarmos a amostra P04#22, a amostra P06#22 aparenta ter sido mais biodegradada, devido aos baixos valores das razões A/C (0,77) e A/C modificada (0,52) e os valores mais altos para os índices SA (0,56) e SA modificado (0,37; Figura 19e). Os elevados valores para as razões A/C (1,26) e A/C modificada (0,87) e o menor valor para o índice SA modificado (0,34) apontam para a amostra P02#22 como sendo a menos afetada pela biodegradação entre os óleos de 2022. Para os óleos de 2019 foi observado uma tendência esperada para a biodegradação, com a amostra P01#19 apresentando maiores valores para o índice AS (0,71) e SA modificado (0,60) e menores valores para a razão A/C (0,24) e A/C modificada (0,18), indicando que essa amostra provavelmente foram mais afetada pela biodegradação quando comparada a amostra P02#19

(Figura 19f).

5.5. Compostos polares básicos por ESI (+) FT-ICR MS

Os compostos básicos analisados pelo ESI(+) FT-ICR MS foram utilizados para avaliar a similaridade das amostras desse estudo. LIMA *et al.* (2023) estudando os efeitos intempéricos no óleo de 2019 que ressurgiu em 2021, demonstrou que os compostos polares básicos analisados por ESI(+) se mostraram resistentes aos processos intempéricos, visto que esses óleos ficaram expostos ao clima tropical durante dois anos, recebendo radiação solar, com a biodegradação sendo mais atuante, removendo quase que por completo os *n*-alcanos e alquilciclohexanos. Sendo assim, esses compostos têm potencial para avaliar similaridade em óleos da mesma origem (LIMA *et al.*, 2023).

Conforme observado na Figura 20, as espécies contendo átomos de nitrogênio (N), piridinas e os seus derivados (Lima *et al.*, 2023) são predominantes nos óleos de 2019 e 2022, com as classes N [H], NS [H] e NO [H], respectivamente, presentes em maior abundância nos óleos de 2019 e 2022. Entretanto, existem diferenças significativas entre as abundâncias das classes heteroatômicas para os óleos de 2019 e 2022. As classes N2 [H], NS [H] e NS2 [H] tem maior abundância nos óleos de 2019 quando comparados aos óleos de 2022. Já para as amostras de 2022 as classes N [H], NO [H], NO2 [H] e NOS [H] estão em maior abundância. Sendo assim, esses resultados reforçam o que já foi discutido anteriormente, os óleos de 2019 e 2022 apresentam uma composição química distinta, não compartilhando, assim, da mesma fonte.

Figura 19 - Distribuição das classes heteroatômica para os compostos polares básicos

6 CONCLUSÕES

A cromatografia gasosa unidimensional (CG-DIC) foi importante na caracterização dos óleos derramados em 2019 e 2022, permitindo a visualização do perfil dos compostos *n*-alcanos e isoprenóides (pristano e fitano) e a avaliação da influência dos efeitos intempéricos como evaporação e biodegradação na composição química desses óleos. Porém, técnicas mais avançadas como a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG x GC), onde foram visualizados os compostos biomarcadores, e a espectrometria de massa de ressonância de ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS), que permitiu a visualização dos compostos polares ácidos utilizando ESI(-) e básicos através do ESI(+), permitiram uma caracterização mais abrangente da composição química a nível molecular desses óleos derramados no litoral do estado do Ceará.

O perfil dos compostos biomarcadores (terpanos e esteranos) e as razões calculadas a partir desses compostos foram similares entre as amostras dos óleos coletados em 2022, indicando que eles compartilham da mesma origem. Entretanto, o perfil distinto observado para os biomarcadores, que foi confirmado pelas 12 razões calculadas entre esses compostos, indicaram que os óleos de 2019 e 2022 não compartilham da mesma fonte. Os resultados obtidos por meio de FT-ICR MS corroboram com os obtidos por meio dos biomarcadores, no qual através do ESI(-) foi possível observar que o óleo de 2022 é mais rico em compostos sulfurados quando comparado ao óleo de 2019. Além disso, os compostos obtidos por meio de ESI(+), mais recalcitrantes que os analisados por ESI(-), apresentaram diferenças significativas entre os óleos de 2019 e 2022, com as classes heteroatômicas N₂ [H], NS [H] e NS₂ [H] mais abundantes nos óleos de 2019 e as classes N [H], NO [H], NO₂ [H] e NOS [H] em maior abundância no óleo de 2022.

Os resultados demonstraram que os óleos de 2019 e 2022 são maduros, com os óleos de 2019 apresentando uma possível maior maturidade que os óleos de 2022. O perfil dos biomarcadores indicou que o óleo de 2019 apresenta um aporte majoritário de matéria orgânica marinha. As razões calculadas a partir dos compostos biomarcadores indicaram que o óleo de 2022 foi gerado a partir de rochas geradoras carbonáticas marinha, provavelmente em um ambiente deposicional anóxico.

A não detecção de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (<*n*-C₁₇) nos óleos de 2019 e 2022 indicou um estágio inicial de intemperismo, principalmente por evaporação, que atua nas primeiras horas após um derramamento. A presença da mistura complexa não resolvida (MCNR) nos cromatogramas CG-DIC também apontou para outros processos de intemperismo,

como biodegradação e fotooxidação. Todas as amostras dos óleos de 2019 e 2022 apresentam valores das razões Pr/*n*-C17 e Fit/*n*-C18 inferiores a 1, sugerindo que a biodegradação não foi atuante em grandes extensões, visto que ela remove preferencialmente os *n*-alcanos.

A presença das classes mais oxigenadas (O₃, O₃S, O₄, O₄S, O₅ e O₅S) indicam que a fotooxidação foi mais atuante nos óleos de 2022. A maior abundância dessas classes e os maiores valores das razões sugeridas por LIMA *et al.*, 2021 indicam que a amostra P04#22 provavelmente foi a mais afetada pela fotooxidação dentre as seis amostras de 2022. A presença em elevada abundância da classe O₂ sugere que os óleos de 2019 foram mais afetados pela biodegradação, além disso a fotooxidação provavelmente não foi tão atuante, já que esse óleo ficou abaixo a superfície da água do mar, recebendo uma menor incidência de raios solares, dificultando a ação dos efeitos fotooxidativos. Os baixos valores para as razões A/C, A/C modificado, e os elevados valores obtidos para o índice SA e índice SA modificado indicam que a amostra P01#19 foi a mais afetada pela biodegradação quando compara a amostra P02#19.

A aplicação dos conceitos da geoquímica ambiental forense se mostrou de grande utilidade neste estudo, levando à exclusão da hipótese de que o óleo que atingiu o litoral cearense no fim de janeiro e início de fevereiro de 2022 esteja relacionado à tragédia ocorrida em 2019 onde todo o Nordeste do Brasil foi atingido por manchas de óleo. Estes resultados enfatizam a susceptibilidade do litoral do estado do Ceará a incidência de derramamentos de petróleo, e assim a importâncias de contínuos estudos dos óleos derramados que vêm chegando não só no litoral do estado, mas no litoral de todo o Brasil.

REFERÊNCIAS

- ALBAIGÉS, Joan *et al.* Applications of the CEN Methodology in Multiple Oil Spills in Spanish Waters. In: Oil Spill Environmental Forensics Case Studies. **Oil Spill Environmental Forensics Case Studies**, [S.l.], [S.n.], p. 325-343, 2018.
- ALEXANDRINO, G. L. *et al.* Forensic Investigations of Diesel Oil Spills in the Environment Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry and Chemometrics: New Perspectives in the Absence of Recalcitrant Biomarkers. **Environmental Science and Technology**, [S.l.], v. 53, n. 1, p. 550–559, 2 jan. 2019a.
- ALEXANDRINO, G. L. *et al.* Investigating weathering in light diesel oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography–High resolution mass spectrometry and pixel-based analysis: Possibilities and limitations. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v. 1591, [S.n.], p. 155–161, 26 abr. 2019b.
- AMADO-FILHO, G. M. *et al.* Rhodolith beds are major CaCO₃ BIO-factories in the tropical south West Atlantic. **PLOS ONE**, [S.l.], v. 7, n. 4, 20 abr. 2012.
- AREKHI, M. *et al.* Environmental fate of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill residues over the past 10 years. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 791, [S.n.], 15 out. 2021.
- BASTOS, Lucas Pinto Heckert *et al.* Fingerprinting an oil spill event (August of 2021) in the oceanic Fernando de Noronha archipelago using biomarkers and stable carbon isotopes. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.], v. 185, [S.n.], p. 114316, 2022.
- BRANDVIK, P. J.; FAKSNESS, L. G. Weathering processes in Arctic oil spills: Meso-scale experiments with different ice conditions. **Cold Regions Science and Technology**, [S.l.], v. 55, n. 1, p. 160–166, jan. 2009.
- BRANNSTROM, C. *et al.* Is Brazilian wind power development sustainable? Insights from a review of conflicts in Ceará state. **Renewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier**, [S.l.], v. 67, [S.n.], p. 62-61, 1 jan. 2017.
- CARREGOSA, J. C. *et al.* Multiple reaction monitoring tool applied in the geochemical investigation of a mysterious oil spill in northeast Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [S.l.], v. 93, [S.n.], 2021.
- CASTIBLANCO, J. E. B. *et al.* Molecular behavior assessment on initial stages of oil spill in terrestrial environments. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.l.], v. 28, [S.n.], p. 13595–13604, 14 nov. 2022.
- CAVALCANTE, Rivelino Martins. **Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos**. 2020.
- CHEN *et al.* 4 years after the Deepwater Horizon spill: molecular transformation of Macondo Well oil in Louisiana salt marsh sediments revealed by FT-ICR mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, [S.l.], V. 50, n. 17, P. 9061-9069. 2016.

CHUA, C. C. *et al.* Tiered approach to long-term weathered lubricating oil analysis: GC/FID, GC/MS diagnostic ratios, and multivariate statistics. **Analytical Methods**, [S.l.], v. 12, n. 43, p. 5236–5246, 21 nov. 2020a.

CHUA, C. C. *et al.* Enhanced analysis of weathered crude oils by gas chromatography-flame ionization detection, gas chromatography-mass spectrometry diagnostic ratios, and multivariate statistics. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v. 1634, [S.n.], 20 dez. 2020b.

CHEN, H. *et al.* Detailed Compositional Characterization of the 2014 Bangladesh Furnace Oil Released into the World's Largest Mangrove Forest. **Energy and Fuels**, [S.l.], v. 32, n. 3, p. 3232–3242, 15 mar. 2018.

CHEN, Jihong *et al.* Oil spills from global tankers: Status review and future governance. **Journal of cleaner production**, [S.l.], v. 227, [S.n.], p. 20-32, 2019.

DASHTBOZORG, M. *et al.* Quantitative evaluation of n-alkanes, PAHs, and petroleum biomarker accumulation in beach-stranded tar balls and coastal surface sediments in the Bushehr Province, Persian Gulf (Iran). **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.], v. 146, [S.n.], p. 801–815, 1 set. 2019.

DE OLIVEIRA, Alisson Nascimento *et al.* Análise De Acidentes No Transporte E Transferência Do Petróleo E Derivados Em Operações Ship To Ship No Brasil. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT-SERGIPE**, [S.l.], v. 6, n. 2, p. 164-164, 2020.

DE OLIVEIRA LIRA, Anny Laura *et al.* Effects of contact with crude oil and its ingestion by the symbiotic polychaete *Branchiosyllis* living in sponges (*Cinachyrella* sp.) following the 2019 oil spill on the tropical coast of Brazil. **Science of The Total Environment**, [S.l.], v. 801, [S.n.], p. 149655, 2021.

DE OLIVEIRA ESTEVO, Mariana *et al.* Immediate social and economic impacts of a major oil spill on Brazilian coastal fishing communities. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.], v. 164, [S.n.], p. 111984, 2021.

DISNER, Geonildo Rodrigo *et al.* The environmental impacts of 2019 oil spill on the Brazilian coast: Overview. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, 2020.

DUBOIS, L. M. *et al.* Translation of a One-Dimensional to a Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Method with Dual-Channel Detection for Volatile Organic Compound Measurement in Forensic Applications. **Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 92, n. 14, p. 10091–10098, 21 jul. 2020.

EL NEMR, A. *et al.* Distribution and sources of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in shellfish of the Egyptian Red Sea coast. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, [S.l.], v. 42, n. 2, p. 121–131, 1 jun. 2016.

FERNANDES, G. M. *et al.* Levels, source appointment, and ecological risk of petroleum hydrocarbons in tropical coastal ecosystems (northeast Brazil): Baseline for future monitoring programmes of an oil spill area. **Environmental Pollution**, [S.l.], v. 296, [S.n.], p. 118709, 1 mar. 2022.

FILEWOOD, Taylor *et al.* Advancement in oil forensics through the addition of polycyclic aromatic sulfur heterocycles as biomarkers in diagnostic ratios. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 435, [S.n.], p. 129027, 2022.

FINGAS, Merv; BROWN, Carl E. Oil spill remote sensing. **Handbook of oil spill science and technology**. 14 nov. 2014.

GALIERIKOVÁ, Andrea; MATERNA, Matúš. World seaborne trade with oil: One of main cause for oil spills?. **Transportation research procedia**, [S.l.], v. 44, [S.n.], p. 297-304, 2020.

GONG, S. *et al.* Distribution characteristics and source tracing of petroleum hydrocarbons in the northeastern South China Sea. **Chinese Chemical Letters**, [S.l.], v. 31, n. 10, p. 2854–2858, 1 out. 2020.

IHEONYE, C.; OSUJI, L. C.; ONYEMA, M. O. Petroleum contamination of Sombreiro River in Akuku-Toru Local Government Area Rivers State, Nigeria, revealed by Chemical Fingerprinting of Aliphatic Hydrocarbons. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, [S.l.], v. 23, n. 5, p. 805, 17 jun. 2019.

ITOPF, 2022. Oil Tanker Spill Statistics 2022. Disponível em: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>. Acesso em: 28 jun. 2023.

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. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 607–608, [S.n.], p. 42–52, 31 dez. 2017.

KAPLAN, I. R. *et al.* Forensic Environmental Geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time. **Organic Geochemistry**, [S.l.], v. 27, [S.n.], p. 289-299, 301-307, nov. 1997.

KASHIRTSEV, V. A. *et al.* Organic Geochemistry and Microfossils of the Upper Jurassic and Lower Cretaceous Strata in the Lower Reaches of the Olenek River (Northeastern Framing of the Siberian Platform, Arctic Siberia). **Russian Geology and Geophysics**, [S.l.], v. 61, n. 12, p. 1412–1428, 1 dez. 2020.

KILLOPS, S. D.; AL-JUBOORI, M. A. H. A. Characterisation of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleums. **Organic Geochemistry**, [S.l.], v. 15, [S.n.], p. 147-160, 1990.

KIM, M. *et al.* Petroleum hydrocarbon contaminations in the intertidal seawater after the Hebei Spirit oil spill - Effect of tidal cycle on the TPH concentrations and the chromatographic characterization of seawater extracts. **Water Research**, [S.l.], v. 47, n. 2, p. 758–768, 1 fev. 2013.

KIM, Sunghwan *et al.* Microbial alteration of the acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, [S.l.], v. 36, n. 8, p. 1117-1134, 2005.

- LARGE, D. J.; GIZE, A. P. Pristane/phytane ratios in the mineralized Kupferschiefer of the Fore-Sudetic Monocline, southwest Poland. **Ore Geology Reviews**, [S.l.], v. 11, n. 1-3, p. 89-103, 1996.
- LI, S. *et al.* Characterization of compounds in unresolved complex mixtures (UCM) of a Mesoproterozoic shale by using GC×GC-TOFMS. **Marine and Petroleum Geology**, [S.l.], v. 66, [S.n.], p. 791–800, 1 set. 2015.
- LIMA, Bárbara D. *et al.* Monitoring chemical compositional changes of simulated spilled Brazilian oils under tropical climate conditions by multiple analytical techniques. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.], v. 164, [S.n.], p. 111985, 2021.
- LIMA, Bárbara D. *et al.* Weathering impacts on petroleum biomarker, aromatic, and polar compounds in the spilled oil at the northeast coast of Brazil over time. **Marine Pollution Bulletin**, v. 189, [S.n.], p. 114744, 2023.
- LIRA, A. L. DE O. *et al.* Effects of contact with crude oil and its ingestion by the symbiotic polychaete *Branchiosyllis* living in sponges (*Cinachyrella* sp.) following the 2019 oil spill on the tropical coast of Brazil. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 801, [S.n.], p. 149655, 20 dez. 2021.
- LYRIO, Marcos VV *et al.* Comparando o desempenho de dois analisadores de massas (FT-ICR MS & LTQ MS): uma aula experimental sobre análise de compostos orgânicos. **Química Nova**, [S.l.], v. 45, [S.n.], p. 455-465, 2022.
- LOURENÇO, R. A. *et al.* Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): Trying to find answers and filling data gaps. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.], v. 156, [S.n.], p. 111219, 1 jul. 2020.
- MAGRIS, R. A.; GIARRIZZO, T. Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.], v. 153, [S.n.], 1 abr. 2020.
- MAO, D. *et al.* Estimation of ecotoxicity of petroleum hydrocarbon mixtures in soil based on HPLC-GCXGC analysis. **Chemosphere**, [S.l.], v. 77, n. 11, p. 1508–1513, 2009a.
- MAO, D. *et al.* Combining HPLC-GCXGC, GCXGC/ToF-MS, and selected ecotoxicity assays for detailed monitoring of petroleum hydrocarbon degradation in soil and leaching water. **Environmental Science and Technology**, [S.l.], v. 43, n. 20, p. 7651–7657, 15 out. 2009b.
- MARTINS, Laercio L. *et al.* Assessing biodegradation of Brazilian crude oils via characteristic profiles of O1 and O2 compound classes: petroleomics by negative-ion mode electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy & Fuels**, [S.l.], v. 31, n. 7, p. 6649-6657, 2017.
- OVERTON, E. B. *et al.* Chemical composition of macondo and other crude oils and compositional alterations during oil spills. *Oceanography*, [S.l.], v. 29, n. 3, p. 50–63, 1 set. 2016.

PETERS, Kenneth Eric *et al.* The biomarker guide. **Cambridge university press**, [S.l.], v. 1, [S.n.], 2005.

OLIVEIRA, André Henrique Barbosa de. **Diagnóstico da contribuição de fontes de poluição na costa de Fortaleza usando marcadores moleculares de petróleo e cromatografia bidimensional abrangente**. 2016.

PEREIRA, Igor *et al.* Fourier transform mass spectrometry applied to petroleomics. In: **Fundamentals and Applications of Fourier Transform Mass Spectrometry**. Elsevier, 2019. [S.l.], [S.n.], p. 509-528.

PETERS, Kenneth Eric *et al.* The biomarker guide. Cambridge university press, [S.l.], v. 2, [S.n.], 2007.

PRAUCHNER, Marcos Juliano *et al.* Combustíveis Derivados do Petróleo: Obtenção, Propriedades e Usos. **Revista Virtual de Química**, [S.l.], v. 15, n. 1, 2023.

REDDY, C. M. *et al.* Synergy of Analytical Approaches Enables a Robust Assessment of the Brazil Mystery Oil Spill. **Energy and Fuels**, [S.l.], [S.n.], 21 jul. 2022.

RIBANI, Marcelo *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, [S.l.], v. 27, [S.n.], p. 771-780, 2004.

SÁ, T. D. *et al.* Brackish Shrimp Farming in Northeastern Brazil: The Environmental and Socio-Economic Impacts and Sustainability. **Natural Resources**, [S.l.], v. 04, n. 08, p. 538–550, 2013.

SEIFERT, Wolfgang K.; MOLDOWAN, J. Michael. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. **Geochimica et cosmochimica acta**, [S.l.], v. 42, n. 1, p. 77-95, 1978.

SHIRNESHAN, G.; BAKHTIARI, A. R.; MEMARIANI, M. Identifying the source of petroleum pollution in sediment cores of southwest of the Caspian Sea using chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.], v. 115, n. 1–2, p. 383–390, 15 fev. 2017.

SOARES, M. DE O. *et al.* Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, [S.l.], v. 115, [S.n.], 1 maio 2020.

SOARES, M. O. *et al.* The most extensive oil spill registered in tropical oceans (Brazil): the balance sheet of a disaster. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.l.], v. 29, n. 13, p. 19869–19877, 1 mar. 2022a.

SOARES, Marcelo O. *et al.* Déjà vu: New oil spill poses cumulative risks to protected coastal environments in the South Atlantic. **Marine Policy**, [S.l.], v. 155, [S.n.], p. 105764, 2023.

SANCHES FILHO, P. J. *et al.* Determination of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Mangueira Lagoon (RS—Brazil). **Environmental Earth Sciences**, [S.l.], v. 80, n. 21, 1 nov. 2021.

SOARES, M.O., Rabelo, E.F., Mathews-Cascon, H., 2011. Intertidal anthozoans from the coast of Ceará, Brazil. **R. Bras. Bioci.** [S.l.], v. 9, n. 4, 2011.

SOUZA PINHEIRO, Lidriana de; MORAIS, Jáder Onofre de; MAIA, Luis Parente. The beaches of Ceará. In: **Brazilian Beach Systems**. Springer, Cham, 2016. [S.l.], [S.n.], p. 175-199.

STOUT, Scott A. *et al.* Weathering of field-collected floating and stranded Macondo oils during and shortly after the Deepwater Horizon oil spill. **Marine pollution bulletin**, [S.l.], v. 105, n. 1, [S.n.], p. 7-22, 2016.

STOUT, Scott; WANG, Zhendi. *et al.* Standard handbook oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification. **Academic press**, 2016.

UOL, 2022. O mistério do óleo. Disponível em: <https://noticias.uol.com.br/reportagens-especiais/o-misterio-por-tras-dos-vazamentos-de-oleo-no-nordeste-em-2019/#page13>. Acesso em: 1 de jul. 2023.

VAZ, Boniek G. *et al.* Assessing biodegradation in the llanos orientales crude oils by electrospray ionization ultrahigh resolution and accuracy fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis. **Energy & fuels**, [S.l.], v. 27, n. 3, p. 1277-1284, 2013.

WANG, C. *et al.* Fingerprint and weathering characteristics of crude oils after Dalian oil spill, China. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.], v. 71, n. 1-2, p. 64-68, 2013.

WANG, Zhendi; FINGAS, Merv; PAGE, David S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v. 843, n. 1-2, p. 369-411, 1999.

WANG, Z.; STOUT, S. A.; FINGAS, M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. **Environmental Forensics**, jun. 2006.

XU, H. *et al.* Petroleum sources in the Xihu Depression, East China Sea: Evidence from stable carbon isotopic compositions of individual n-alkanes and isoprenoids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v. 190, [S.n.], 1 jul. 2020.

YANG, Z. *et al.* A study of the 46-year-old Arrow oil spill: Persistence of oil residues and variability in oil contamination along Chedabucto Bay, Nova Scotia, Canada. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 198, [S.n.], p. 1459-1473, 10 out. 2018.

ZHANG, B. *et al.* Marine oil spills-oil pollution, sources and effects. World Seas: An Environmental Evaluation Volume III: **Ecological Issues and Environmental Impacts**, [S.l.], [S.n.], p. 391-406, 2019.

APÊNDICE A - MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura S1- Fotografias das amostras de óleo antes de serem coletadas nas praias do Ceará, em janeiro de 2022: (a) P01#2022; (b) P02#2022; (c) P03#2022; (d) P04#2022; (e) P05#2022; (f) P06#2022.



Tabela S1 - IDs de amostra, coordenadas, localidade (praias) e data de coleta

Amostras	coordenadas	localidade	Data da coleta
P01#2022	-3.37779678, -38.430343	Sabiaguaba	28-Jan-2022
P02#2022	-3.846026, -38,388120	Porto das Dunas	28-Jan-2022
P03#2022	-4.401002, -37.779557	Pontal do Macei	28-Jan-2022
P04#2022	-4.472713, -37.740430	Cumbe	28-Jan-2022
P05#2022	-4.519647, -37.7007260	Canoa Quebrada	28-Jan-2022

P06#2022	-4.319267, 37.929478	Canto Verde	28-Jan-2022
P01#2019	-4.500947, -37.724562	Canoa Quebrada	5-Out-2019
P02#2019	-4.501642, -37.724742	Canoa Quebrada	5-Out-2019

Figura S2: Condições cromatográficas para as análises GC-DIC.

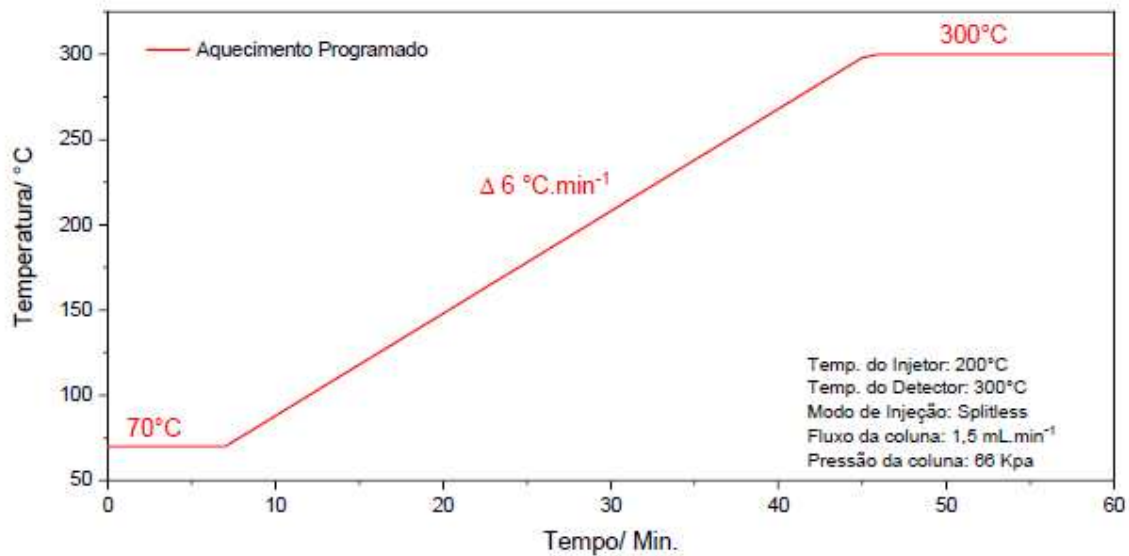


Tabela S2 - Figuras de mérito analítico para determinação de hidrocarbonetos saturados (n-alcenos e isoprenóides) por GC-FID

Analitos	LD (μg^{-1})	LQ (μg^{-1})	t_R	Equação linear	Linearidade (μg^{-1})	R2
n-Nonane (C9)	0,155	0,517	6,31	$y = 0,492x - 3,012$	0,5-20	0,916
n-Decane (C10)	0,008	0,028	10,20	$y = 0,272x - 0,646$	0,5-20	0,988
n-Undecane (C11)	0,137	0,458	13,69	$y = 0,423x - 0,800$	0,5-20	0,987
n-Dodecane (C12)	0,099	0,331	16,74	$y = 0,374x - 1,710$	0,5-20	0,989
n-Tridecane (C13)	0,041	0,136	19,43	$y = 0,512x - 1,809$	0,5-20	0,992
n-Tetradecane (C14)	0,016	0,053	21,89	$y = 0,441x - 2,103$	0,5-20	0,992
n-Pentadecane (C15)	0,123	0,409	24,16	$y = 0,530x - 2,133$	0,5-20	0,994
n-Hexadecane (C16)	0,056	0,185	26,29	$y = 0,584x - 2,557$	0,5-20	0,993
n-Heptadecane (C17)	0,017	0,058	28,29	$y = 0,663x -$	0,5-20	0,996

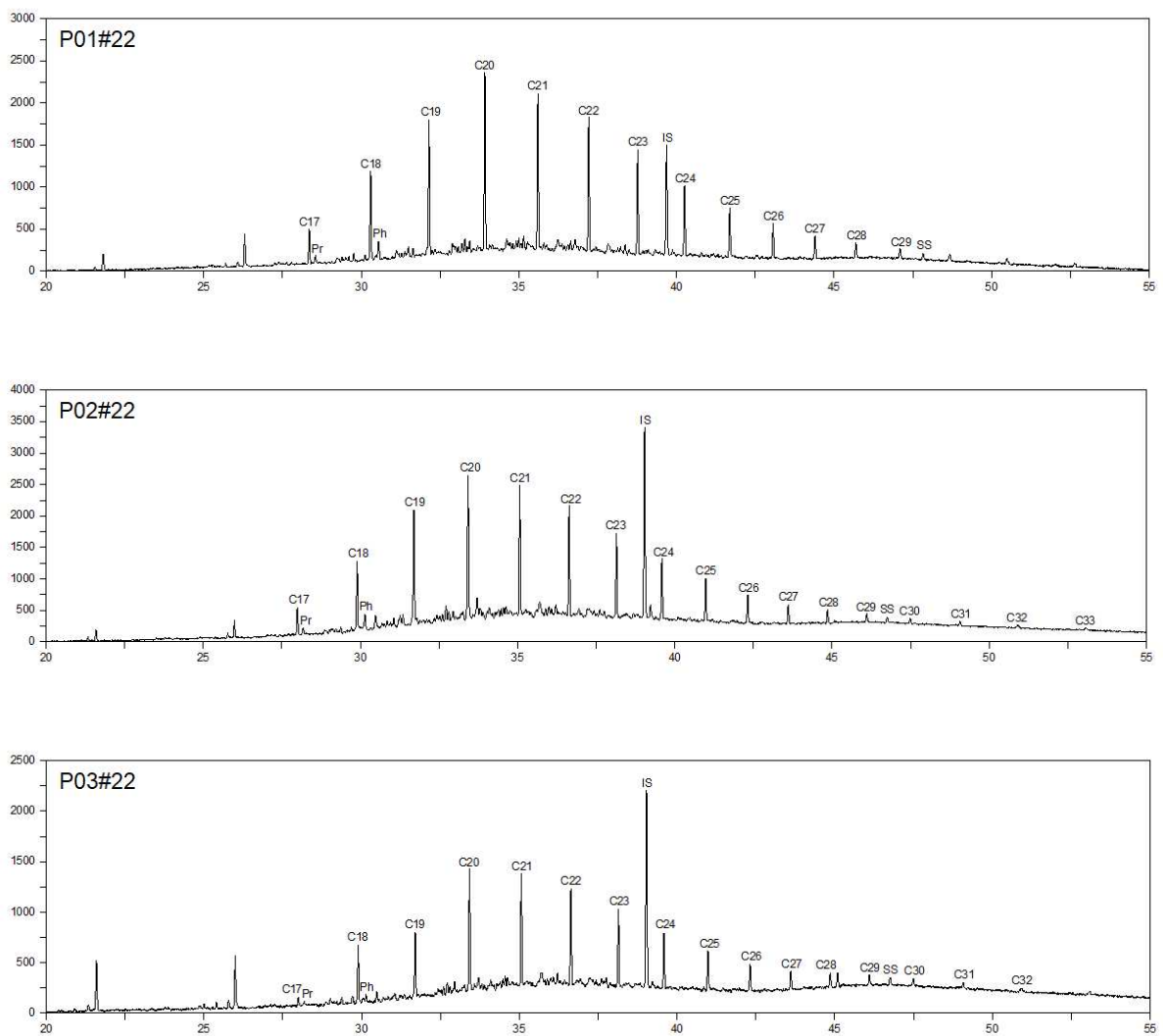
				2,919		
Pristane (Pr)	0,024	0,079	28,50	$y = 0,883x - 1,441$	0,5-20	0,996
n-Octadecane (C18)	0,008	0,025	30,19	$y = 1,2573x - 3,105$	0,5-20	0,990
Phytane (Ph)	0,014	0,046	30,45	$y = 1,184x - 1,422$	0,5-20	0,991
n-Nonadecane (C19)	0,033	0,011	32,00	$y = 1,4405x - 2,483$	0,5-20	0,993
n-Eicosane (C20)	0,002	0,005	33,72	$y = 1,609x - 3,582$	0,5-20	0,992
n-Heneicosane (C21)	0,010	0,032	35,37	$y = 1,673x - 3,817$	0,5-20	0,990
n-Docosane (C22)	0,003	0,009	36,94	$y = 1,644x - 3,708$	0,5-20	0,994
n-Tricosane (C23)	0,009	0,030	38,45	$1,548x - 3,615$	0,5-20	0,994
n-Tetracosane (C24)	0,017	0,057	39,90	$y = 1,359x - 3,094$	0,5-20	0,994
n-Pentacosane (C25)	0,011	0,038	41,29	$y = 1,019x - 1,163$	0,5-20	0,994
n-Hexacosane (C26)	0,003	0,009	42,63	$y = 0,845x - 0,916$	0,5-20	0,994
n-Heptacosane (C27)	0,011	0,036	43,92	$y = 0,652x - 0,614$	0,5-20	0,992
n-Octacosane (C28)	5,3E-18	1,77E-17	45,16	$y = 0,491x - 0,162$	0,5-20	0,991
n-Nonacosane (C29)	0,022	0,074	46,44	$y = 0,421x - 0,491$	0,5-20	0,995
n-Triacontane (C30)	0,032	0,105	47,88	$y = 0,294x - 0,139$	0,5-20	0,989
n-Hentriacontane (C31)	0,023	0,078	49,54	$y = 0,297x - 0,569$	0,5-20	0,993
n-Dotriacontane (C32)	0,041	0,138	51,47	$y = 0,224x - 0,108$	0,5-20	0,995
n-Tritriacontane (C33)	0,064	0,212	53,76	$y = 0,183x - 0,157$	0,5-20	0,994
n-Tetratriacontane (C34)	0,101	0,337	56,48	$y = 0,184x - 0,543$	0,5-20	0,992

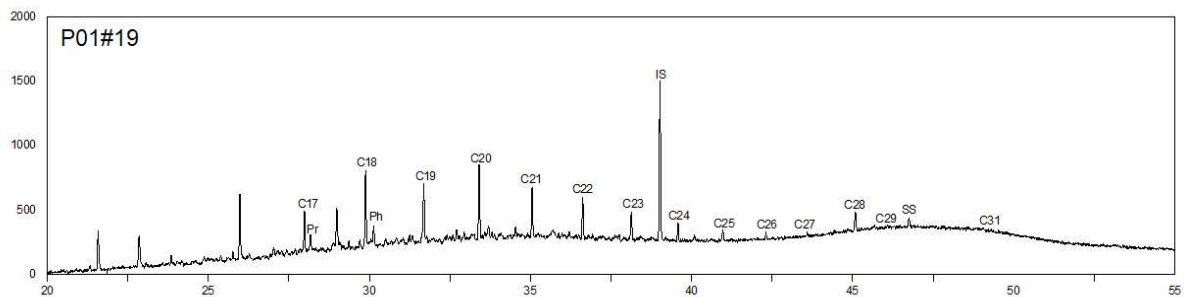
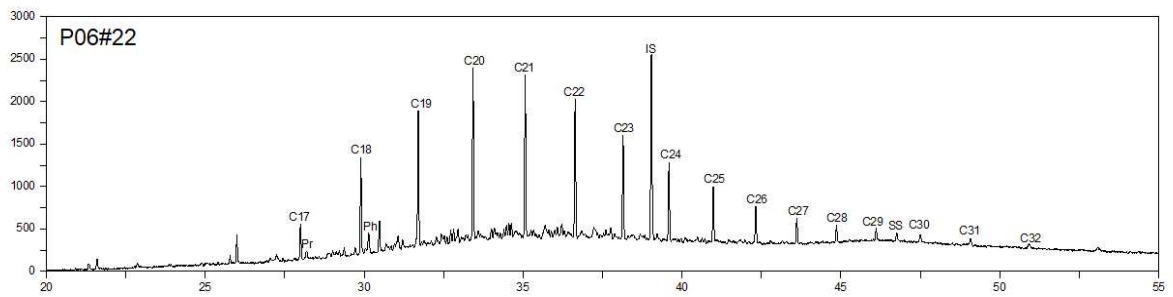
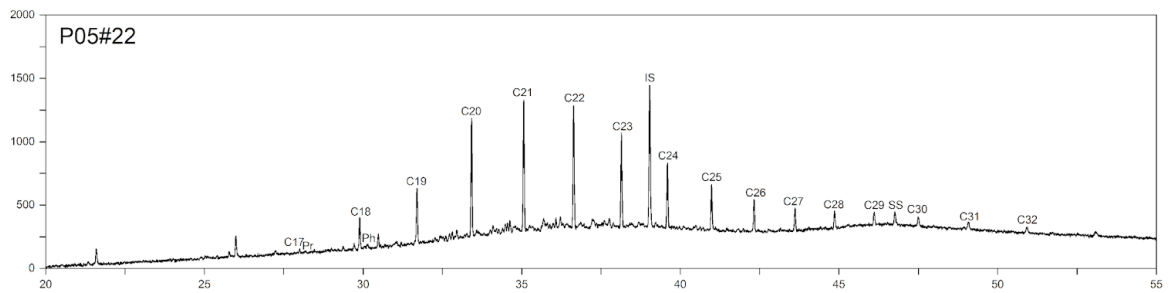
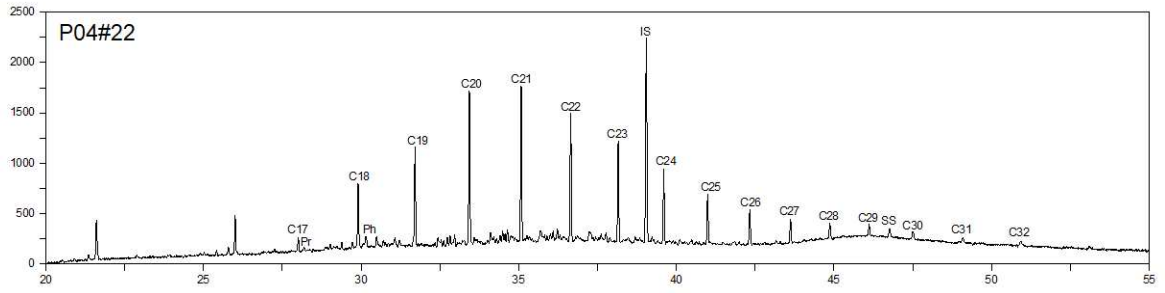
Tabela S3 – Concentrações individuais dos hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos e isoprenóides) em ppm para as amostras dos óleos de 2019 e 2022.

Analitos	P01#22	P02#22	P03#22	P04#22	P05#22	P06#22	P01#19	P02#19
n-Heptadecane (C17)	278,89	263,24	223,25	261,63	310,74	294,57	250,26	324,03
Pristane (Pr)	105,90	95,44	82,28	95,86	114,41	105,94	91,04	118,95
n-Octadecane (C18)	190,27	155,18	132,89	154,47	185,90	180,68	142,99	189,20
Phytane (Ph)	83,72	73,82	61,80	72,56	85,99	82,05	68,29	106,14
n-Nonadecane (C19)	157,30	127,21	100,19	122,62	140,63	144,08	109,08	140,87
n-Eicosane (C20)	184,35	160,76	131,81	157,28	192,25	178,06	131,65	168,58
n-Heneicosane (C21)	197,91	155,12	132,17	160,77	202,55	178,44	129,42	168,97
n-Docosane (C22)	188,33	149,81	129,46	156,85	198,75	172,12	127,14	163,45
n-Tricosane (C23)	184,67	150,99	130,75	156,60	197,95	171,91	129,32	164,92
n-Tetracosane (C24)	172,96	145,23	125,16	149,90	186,79	163,73	123,14	158,45
n-Pentacosane (C25)	99,97	77,29	67,58	81,79	104,65	91,03	63,42	84,38
n-Hexacosane (C26)	91,87	73,67	63,42	76,19	96,98	83,79	58,99	75,91
n-Heptacosane (C27)	81,23	63,41	54,93	66,41	85,62	73,85	50,88	67,64
n-Octacosane (C28)	42,06	29,83	25,77	29,86	44,96	34,25	33,27	26,04
n-Nonacosane (C29)	89,39	73,10	65,37	76,32	101,82	82,62	60,80	83,49
n-Triacontane (C30)	28,33	34,98	31,17	38,84	52,03	39,80	0,00	0,00
n-Hentriacontane (C31)	0,00	114,62	101,23	117,99	144,59	131,85	102,67	129,44
n-	0,00	34,36	30,86	33,97	47,59	41,15	0,00	0,00

Dotriacontane (C32)								
n-Triacontane (C33)	0,00	57,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ n-alcenos	2177,15	2035,43	1690,10	2009,92	2494,19	2249,92	1672,36	2170,45

Figura S3 - Cromatogramas CG-DIC das amostras de óleo derramado de 2022 e 2019.





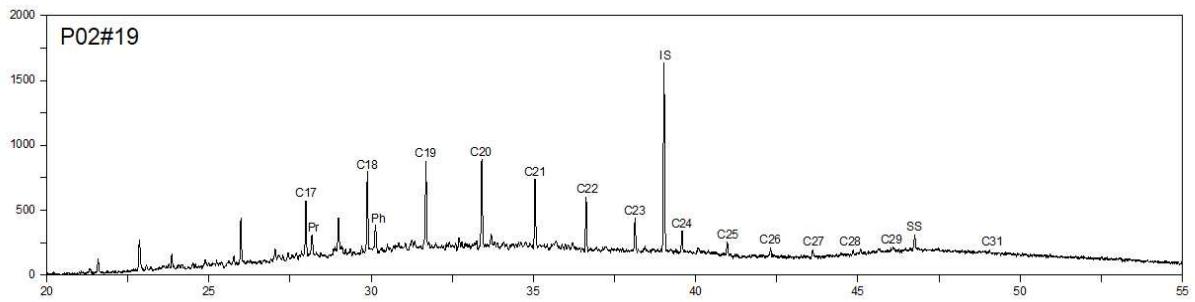


Tabela S4 - Razões de diagnóstico usadas no gráfico radar apresentado na Figura 12.

Razões	P01# 22	P02# 22	P03# 22	P04# 22	P05# 22	P06# 22	P01# 19	P02# 19	aRS D1	bRS D2
^a Tri-CT C23H ₄₂ /17 α (H),21 β (H)-hopano	0,12	0,12	0,11	0,12	0,10	0,12	0,97	0,84	5,97	118
^b Tet-CT C24H ₄₂ /17 α (H),21 β (H)-hopano	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,13	0,16	0,14	14,8	22,9
^c TAS C26(R)&C27(S)/17 α (H),21 β (H)-hopano	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,16	0,15	6,58	78,1
^d C29 $\alpha\beta\beta$ (S)/17 α (H),21 β (H)-hopano	0,21	0,15	0,16	0,15	0,15	0,15	0,33	0,33	15,3	41,0
^e C29 $\alpha\beta\beta$ (R)/17 α (H),21 β (H)-hopano	0,13	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14	0,49	0,38	5,17	62,6
^f Ts/Tm	0,57	0,56	0,55	0,56	0,55	0,57	0,64	0,61	1,54	5,31
^g NH/17 α (H),21 β (H)-hopano	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,98	0,85	0,82	0,77	7,49
^h 4HH(S)/17 α (H),21 β (H)-hopano	0,26	0,26	0,27	0,26	0,27	0,26	0,21	0,22	1,85	9,22
ⁱ 4HH(R)/17 α (H),21 β (H)-hopano	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17	0,16	0,12	0,14	1,57	10,7
^j 5HH(S)/17 α (H),21 β (H)-hopano	0,31	0,31	0,31	0,29	0,33	0,31	0,22	0,25	4,37	13,4
^k 5HH(R)/17 α (H).21 β (H)-hopano	0,19	0,19	0,19	0,19	0,20	0,19	0,14	0,16	2,52	11,7

¹C33

Benzohopano/17 α (H), 0,27 0,28 0,25 0,25 0,28 0,27 0,11 0,14 5,22 28,3
21 β (H)-hopano

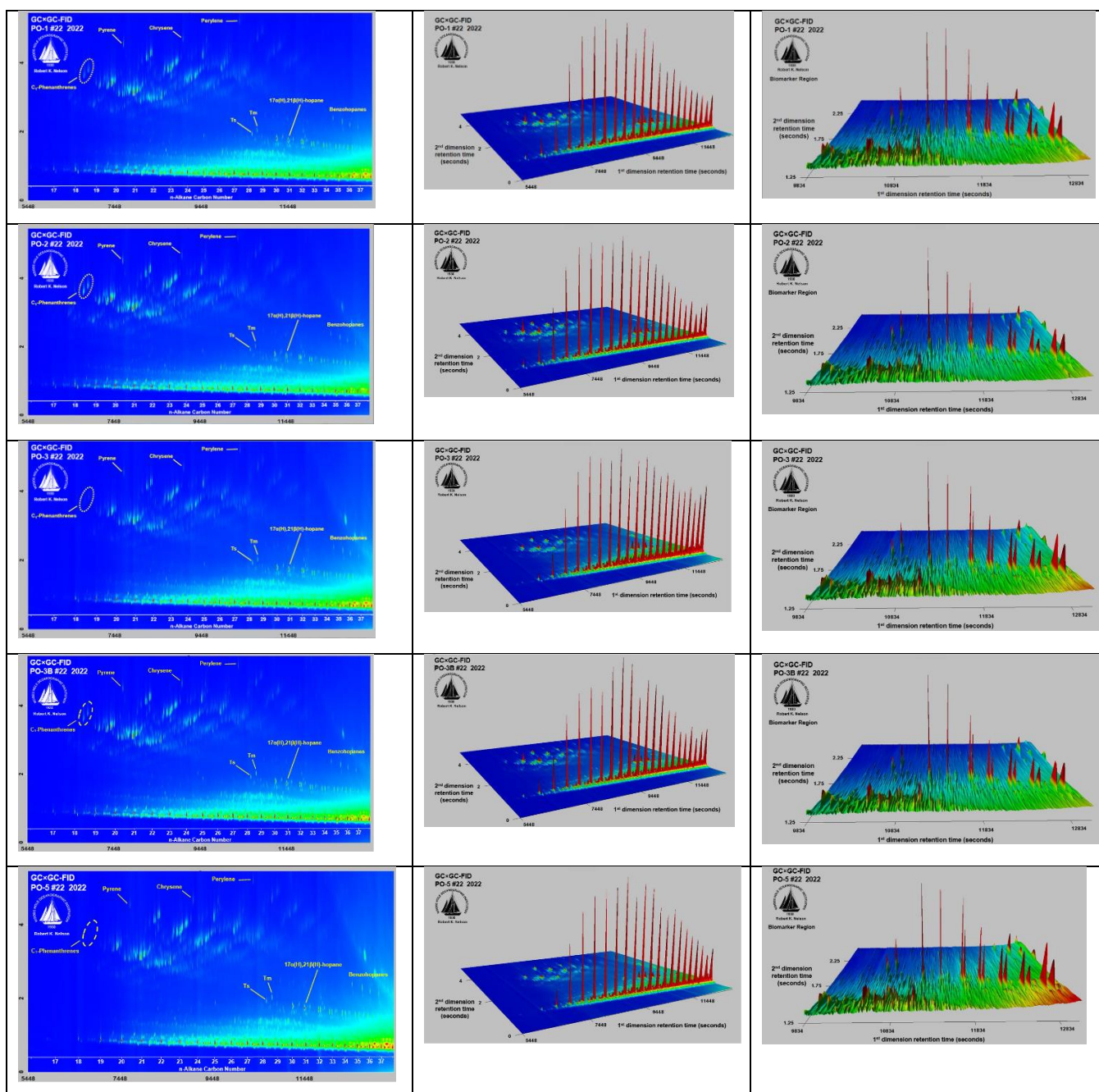
^aC23 tricíclico terpano/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ^bC24 tetracíclico terpano/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ^cC26(R)&C27(S) esteroide triaromático/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ^dC29 $\alpha\beta\beta$ (S) esterano/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ^eC29 $\alpha\beta\beta$ (R)/ esterano/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ^f18 α (H)-30-Norneohopano/17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopano; ^g17 α (H),21 β (H)-30-Norhopano/ C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ^h17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-tetrakishomohopano(22S)/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ⁱ17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-tetrakishomohopano(22R)/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ^j17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopano(22S)/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ^k17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopano(22R)/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano; ^lC33 benzohopano/C30 17 α (H),21 β (H)-hopano.

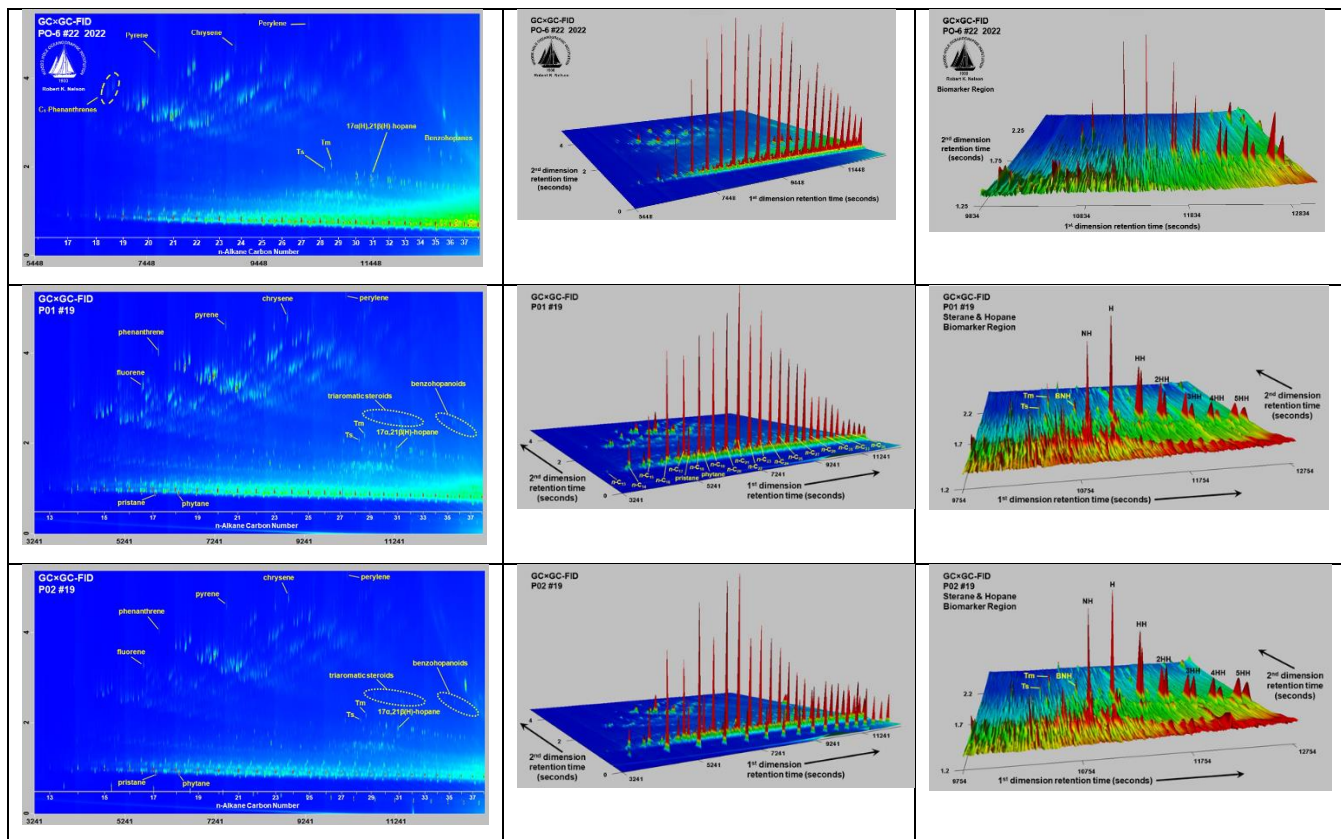
Tabela S5 - Área de pico obtida para os analitos alvo detectados por CG CG-DIC em cada amostra de óleo derramado de 2019 e 2022.

Analitos	P01#22	P02#22	P03#22	P04#22	P05#22	P06#22	P01#19	P02#19
Tri-CT C23H42	797296	771986	527846	894845	393064	507082	3157796	2788143
17 α ,21 β (H)-hopano	6884326	6424652	4726247	7696303	3886898	4308386	3240628	3311067
Tet-CT C24H42	657580	621756	433939	722818	341152	552169	503827	447145
TAS C26(R) & C27(S)	291334	276102	170181	298663	155005	164807	526941	487405
Sterano C29 $\alpha\beta\beta$ (S)	1433020	943713	738379	1134412	585716	625781	1083512	1096585
Sterano C29 $\alpha\beta\beta$ (R)	912350	984734	691046	1162846	581951	615090	1581092	1256144
Ts	1310431	1205760	872379	1458576	699939	817435	642907	593840
Tm	2296516	2163917	1584244	2597807	1270396	1436969	1008820	980519
Hopano NH	6887876	6425126	4665830	7637381	3843962	4225688	2766058	2729750
Hopano 4HH(S)	1793128	1688276	1253407	1983798	1050902	1110852	667638	736726
Hopano 4HH(R)	1132409	1046636	768917	1231252	641178	682762	390101	449125

Hopano 5HH(S)	2131199	1987678	1479486	2213080	1282510	1329300	703633	810781
Hopano 5HH(R)	1323070	1209635	901783	1429023	768491	796000	447841	512554
C33 Benzohopano	1851373	1779144	1172123	1945581	1101673	1176258	368482	474108

Figura S4 - Cromatogramas CG×CG-DIC de amostras de óleo derramado de 2022 e 2019.





APÊNDICE B - PRODUÇÕES GERADAS

- 1) Artigo publicado em 2022 na revista Environmental Pollution. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120283>.

Environmental Pollution 314 (2022) 120283



Is there a similarity between the 2019 and 2022 oil spills that occurred on the coast of Ceará (Northeast Brazil)? An analysis based on forensic environmental geochemistry[☆]

Rufino N.A. Azevedo^a, Kamylla M.M. Bezerra^{a,b}, Ronaldo F. Nascimento^c, Robert K. Nelson^d, Christopher M. Reddy^d, Adriana P. Nascimento^{e,f}, André H.B. Oliveira^{a,e,f}, Laercio L. Martins^{e,f,g}, Rivelino M. Cavalcante^{b,e,f,h}

- 2) Resumo apresentado em 2022 na XIII semana de Química UFC e VI Workshop da Pós-Graduação em Química.



EXISTE SEMELHANÇA ENTRE OS DERRAMAMENTOS DE ÓLEO DE 2019 E 2022 OCORRIDOS NO LITORAL DO CEARÁ (NORDESTE DO BRASIL)? UM ANÁLISE BASEADA EM GEOQUÍMICA FORENSE

Rufino Neto Andrade de Azevedo^{a*}, Kamylla M. M. Bezerra^a, Ronaldo F. Nascimento^b, Adriana P. do Nascimento^c, André H. B. Oliveira^a, Laercio L. Martins^d, Rivelino M. Cavalcante^c

- 3) Resumo apresentado em 2022 no IV ENCONTRO DE PRODUÇÃO DE PESQUISA CIENTÍFICA DE SERVIDORES DOCENTES E TÉCNICO-ADMINISTRATIVOS.

EXISTE SEMELHANÇA ENTRE O PERFIL DE HODROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) NOS DERRAMAMENTOS DE ÓLEO DE 2019 E 2022 OCORRIDOS NO LITORAL DO CEARÁ (NORDESTE DO BRASIL)? UM ANÁLISE BASEADA EM GEOQUÍMICA FORENSE

Rufino Neto A. de Azevedo, Ronaldo F. Nascimento, Laercio L. Martins, André H. B. Oliveira.

- 4) Resumo apresentado em 2022 no 5th Fortaleza Austral Spring School.



**FORENSIC ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY TO INVESTIGATE
SPILLED OILS ON THE CEARÁ COAST IN 2019 AND 2022**

R.N.A. Azevedo¹, K.M.M. Bezerra¹, R.F. Nascimento¹, R.K. Nelson³, C.M. Reddy³, A.P. Nascimento², A.H.B. Oliveira^{1,2}, L.L. Martins², R.M. Cavalcante^{1,2}.

¹Programa de Pós-Graduação em Química (PGQUIM), Universidade Federal do Ceará (UFC)

²Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais (PPGCMT), Universidade Federal do Ceará (UFC)

³Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI)

E-mail: rufinoneto04@gmail.com

Keywords: Oil spill; Marine pollution; Forensic geochemistry; Petroleum biomarkers.

- 5) Prêmio UFC, Ciência e Sociedade 2022.



- 6) Prêmio Icaro de Souza Moreira 2022. Área: Química Analítica.



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Programa de Pós-Graduação em Química – UFC

CONCESSÃO DO PRÊMIO ÍCARO DE SOUSA MOREIRA - EDITAL 01/2023

RESULTADO

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA		
CLASSIFICAÇÃO	NOME/REVISTA/DOI/ORIENTADOR(A)	FI
1	Rufino Neto Andrade de Azevedo Revista: Environmental Pollution DOI: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120283 Orientador: Andre Henrique Barbosa de Oliveira	9,988