



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

JOSÉ VICTOR ABREU PENHA

FINGERPRINTING CROMATOGRÁFICO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS
EM AMOSTRAS DE ÓLEO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO POR CG-DIC

FORTALEZA
2022

JOSÉ VICTOR ABREU PENHA

FINGERPRINTING CROMATOGRÁFICO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS EM
AMOSTRAS DE ÓLEO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO POR CG-DIC

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

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

Coorientador: Rufino Neto Andrade de Azevedo.

FORTALEZA

2022

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)

P457f Penha, José Victor Abreu.
Fingerprinting cromatográfico de hidrocarbonetos alifáticos em amostras de óleo do pré-sal brasileiro por CG-DIC / José Victor Abreu Penha. – 2022.
48 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Ciências Biológicas, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira.
Coorientação: Prof. Rufino Neto Andrade de Azevedo.

1. Pré-sal. 2. Fingerprinting. 3. Cromatografia gasosa. 4. Hidrocarbonetos alifáticos. I. Título.

CDD 570

JOSÉ VICTOR ABREU PENHA

FINGERPRINTING CROMATOGRÁFICO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS EM
AMOSTRAS DE ÓLEO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO POR CG-DIC

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

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

Rufino Neto Andrade de Azevedo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Laercio Lopes Martins
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, José Maria (in memoriam) e
Socorro.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, José Maria (in memorian), por ter acreditado em mim e por ter feito o possível e o impossível para que eu tivesse a oportunidade de estudar. Obrigado por tudo.

À minha mãe, Socorro, por todo o amor, carinho, cuidado e dedicação, pela educação dada a mim e por ser o meu maior exemplo de força. Obrigado por tudo.

Aos meus grandes amigos de infância, Alan, Gabriel, Davy, Rafael e Nelson, pelo companheirismo e por todos os momentos de alegria e diversão. Muito obrigado.

Ao meu professor de Química do 3º ano do Ensino Médio e meu amigo, Ubiratan, por ter sido decisivo na escolha do curso e, principalmente, por ter me ensinado a ver o mundo com os outros olhos. A você, minha eterna admiração, respeito e gratidão.

À minha amiga, Laury, por ter me mostrado o mundo fora da universidade, pelas aventuras nas ruas de Fortaleza, por ter compartilhado sua experiência de vida e pelos inúmeros conselhos. Lhe vejo como a personificação da competência e lhe considero como o meu referencial de profissional. Serei eternamente grato.

Aos amigos que fiz durante a graduação, Ana Paula, André, Daniele, Haroldo, Ilka, Tayná, Vanessa, pelas conversas e momentos de descontração, pelos almoços e jantares no RU, pelos estudos nas bibliotecas e nas salas de estudo e pelos materiais compartilhados. Sem a ajuda de vocês, eu não teria chegado no final desta jornada. Muito obrigado.

Aos amigos que fiz nos últimos anos, em especial, Aischa, Camila, Lilian, Lívia, Margot, Natalia, Nilce e Samara, pelas conversas, pelas “sessões de terapias” e reflexões que me acalmava em meio ao caos do dia a dia. Muito obrigado.

À minha amiga psicopedagoga, Letícia “Dory”, pelas conversas com áudios quase intermináveis (e com o TDAH atacando), por fazer os meus dias melhores e pelo seu amor pela educação. Gratidão.

À Família Pinheiro por todo o suporte dado ao longo dos anos.

À Família Lacerda por ter me acolhido tão bem durante a minha adolescência.

À minha madrinha, Mazé, e ao meu padrinho, Aizio, por estarem sempre presentes na minha vida.

Ao Prof. Dr. André Henrique, pela orientação e pelas contribuições valiosas dadas para o desenvolvimento deste trabalho e pelos muitos conselhos e ensinamentos. Meus sinceros agradecimentos.

À Kamylla e ao Rufino, pelo apoio fundamental, pela disponibilidade e pela paciência durante a realização deste trabalho. Lhes desejo muito sucesso e felicidades em suas jornadas. Meus sinceros agradecimentos.

Ao Laboratório de Estudos Ambientais (LEA) e aos seus integrantes, Alê, Aléxia, Carol Braun, Carol Luz, Natália, Paloma, Tayná e Victor, pelos momentos de descontração e pelas experiências compartilhadas.

Ao coordenador do curso de Bacharelado em Química e Química Industrial, Prof. Dr. Antoninho Valentini, pela disponibilidade e pela ajuda ao longo da graduação.

À minha vizinha, Neide, pelas caronas de ida e volta para casa quando comecei a faculdade, pelas conversas, pelos conselhos e pelos incentivos.

À Casa de Cultura Francesa, por ter sido a minha terceira casa durante a graduação, pelo excelente corpo docente e pelos ensinamentos.

À Universidade Federal do Ceará pela oportunidade e por ter me fornecido os recursos necessários para a realização da minha graduação.

A todas as pessoas que não tiveram seus nomes citados aqui, mas que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

RESUMO

Considerado uma das descobertas mais importantes das últimas décadas, o pré-sal corresponde a uma área de reservatórios de petróleo e gás natural situada abaixo de uma camada de sal que se estende do litoral do Estado de Espírito Santo até o litoral do Estado de Santa Catarina. O petróleo é uma matriz analítica de alta complexidade que é composta de diversas classes de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos nos estados sólido, líquido e gasoso. Através de metodologias analíticas adequadas, é possível caracterizar a sua “assinatura molecular” e avaliar os seus marcadores moleculares. O principal objetivo deste trabalho é caracterizar o *fingerprinting* cromatográfico de hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos e isoprenóides) em três amostras de óleo do pré-sal brasileiro. Os hidrocarbonetos alifáticos foram obtidos pela etapa de extração e pela etapa de *cleanup* e foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC). Os *n*-alcanos foram detectados na série de n-C9 até n-C31, além dos isoprenóides pristano e fitano, e o somatório das concentrações e as concentrações individuais variaram de 4177,34 - 5053,38 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e 24,47 - 541,58 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. As amostras de óleo do pré-sal brasileiro apresentaram um perfil cromatográfico semelhante, com distribuição de *n*-alcanos unimodal, com máxima abundância entre n-C14 e n-C17 e com decréscimo de *n*-alcanos após o n-C21. Além disso, foi possível visualizar uma pequena elevação da linha de base nos cromatogramas, o que pode indicar a presença da mistura complexa não resolvida (MCNR). Para a avaliação dos marcadores moleculares, foram usadas as razões diagnóstico IPC, RTA, Prist/n-C17, Fit/n-C18, Prist/Fit e Res/MCNR (%). Os resultados sugeriram que as amostras de óleo são de origem marinha e de ambiente deposicional óxido e apresentam alto nível de maturação e baixa extensão de biodegradação.

Palavras-chave: pré-sal; *fingerprinting*; cromatografia gasosa; hidrocarbonetos alifáticos.

ABSTRACT

Considered one of the most important discoveries of the last decades, the pre-salt corresponds to an area of oil and natural gas reservoirs located below a layer of salt that extends from the coast of the State of Espírito Santo to the coast of the State of Santa Catarina. Petroleum is a highly complex analytical matrix that is composed of several classes of hydrocarbons and non-hydrocarbons in solid, liquid and gaseous states. Through appropriate analytical methodologies, it is possible to characterize its “molecular signature” and evaluate its molecular markers. The main objective of this work is to characterize the chromatographic fingerprinting of aliphatic hydrocarbons (*n*-alkanes and isoprenoids) in three samples Brazilian pre-salt oil. Aliphatic hydrocarbons were obtained by the extraction step and by the cleanup step and were identified and quantified by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID). The *n*-alkanes were detected in the series from *n*-C9 to *n*-C31, in addition to the isoprenoids pristane and phytane, and the sum of the concentrations and the individual concentrations varied from 4177.34 - 5053.38 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 24.47 - 541.58 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The Brazilian pre-salt oil samples presented a similar chromatographic profile, with unimodal distribution of *n*-alkanes, with maximum abundance between *n*-C14 and *n*-C17 and with a decrease of *n*-alkanes after *n*-C21. Furthermore, it was possible to visualize a small elevation of the baseline in the chromatograms, which may indicate the presence of the unresolved complex mixture (UCM). For the evaluation of molecular markers, the diagnostic ratios CPI, TAR, Pr/*n*-C17, Ph/*n*-C18, Pr/Ph and Res/UCM (%) were used. The results suggested that the oil samples are of marine origin and from an oxide depositional environment and present a high level of maturation and low extent of biodegradation.

Keywords: pre-salt; fingerprinting; gas chromatography; aliphatic hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estágios de transformação da matéria orgânica em petróleo	17
Figura 2	– Estrutura básica dos <i>n</i> -alcanos	19
Figura 3	– Esquema de degradação do fitol em pristano e fitano	21
Figura 4	– Cromatograma com elevação da linha de base característica da mistura complexa não resolvida (MCNR)	22
Figura 5	– Esquema ilustrativo de um cromatógrafo gasoso	23
Figura 6	– Diagrama de um detector de ionização em chama	23
Figura 7	– Representação da coluna de <i>cleanup</i>	25
Figura 8	– Fluxograma do método de extração e análise cromatográfica dos hidrocarbonetos alifáticos em amostras de óleo do pré-sal brasileiro	26
Figura 9	– Cromatógrafo gasoso Shimadzu® GC-17A	27
Figura 10	– Gráfico da rampa de aquecimento para separação dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides	27
Figura 11	– Cromatogramas do branco (solvente), da solução padrão de hidrocarbonetos alifáticos (10 ppm) e da amostra de Petróleo 1 por CG-DIC	29
Figura 12	– Cromatogramas das amostras de óleo do pré-sal brasileiro	31
Figura 13	– Gráfico do somatório das concentrações dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides	32
Figura 14	– Gráfico das concentrações individuais dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides	32
Figura 15	– Gráfico radar comparando as razões diagnóstico das três amostras de óleo do pré-sal brasileiro	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razões diagnóstico dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides	33
Tabela 2 – Concentrações estimadas da mistura complexa não resolvida (MCNR)	37
Tabela 3 – Concentrações estabelecidas para a construção da curva de calibração	47
Tabela 4 – Valores obtidos das figuras de mérito analítico para o controle de qualidade analítico	48
Tabela 5 – Percentuais de recuperação do padrão <i>surrogate</i> (PS)	49
Tabela 6 – Concentrações individuais dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CG-DIC	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama
CV	Coeficiente de Variação
DPR	Desvio Padrão Relativo
HAs	Hidrocarbonetos Alifáticos
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
PI	Padrão Interno
PS	Padrão <i>Surrogate</i>
MCNR	Mistura Complexa Não Resolvida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Petróleo	17
3.1.1	<i>Origem</i>	17
3.1.2	<i>Marcadores moleculares</i>	19
3.1.3	<i>n-Alcanos</i>	19
3.1.4	<i>Alcanos isoprenóides</i>	20
3.1.5	<i>Mistura complexa não resolvida</i>	21
3.2	Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Materiais	24
4.2	Preparo das soluções	25
4.3	Condições cromatográficas	26
4.4	Metodologia analítica	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	Controle de qualidade analítico	28
5.2	n-Alcanos e isoprenóides	30
5.3	Razões diagnóstico	33
5.4	Mistura complexa não resolvida	37
6	CONCLUSÃO	38
	REFERÊNCIAS	39
	ANEXOS	47

1 INTRODUÇÃO

Há 120 milhões de anos, quando a América do Sul e a África estavam em vias de separação, o Atlântico Sul começou a se formar e com ele o pré-sal. A partir da divisão dos dois continentes, as fendas geradas acumulavam a água do oceano que, ao passar para o estado de vapor, deixava sobre as rochas camadas de evaporito, popularmente, conhecido como sal. A matéria orgânica que se encontrava abaixo da camada de sal, exposta a altas temperaturas e grandes pressões, transformou-se em petróleo e gás natural. Ao longo do tempo, outros sedimentos foram se depositando sobre o evaporito e compondo o atual relevo submarino brasileiro (VIEIRA, 2008).

Em 2007, a empresa petrolífera estatal brasileira, Petrobras, anunciou a descoberta do pré-sal, considerada uma das descobertas mais importante das últimas décadas. O pré-sal corresponde a uma área de reservatórios de petróleo e gás natural situada abaixo de uma camada de sal que se estende do litoral do Estado de Espírito Santo até o litoral do Estado de Santa Catarina, ao longo de mais de 800 km de comprimento por até 200 km de largura e com mais de 7 mil metros de profundidade, englobando as bacias sedimentares de Espírito Santo, Campos e Santos (VIEIRA, 2008; LIMA, 2009; MORAIS, 2013).

O petróleo é uma matriz analítica de alta complexidade que é composta de diversas classes de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos nos estados sólido, líquido e gasoso, formados sob diferentes condições biogeoquímicas, térmicas e geológicas (STOUT & WANG, 2016). Através de metodologias analíticas adequadas e de estudos de geoquímica, é possível caracterizar a sua “assinatura molecular” (*fingerprinting* cromatográfico) e avaliar os seus marcadores moleculares (OLIVEIRA, 2016). Dentre as principais classes de marcadores moleculares do petróleo, estão os *n*-alcanos e os isoprenóides (SANTOS, 2013).

Uma das técnicas analíticas utilizadas para a identificação e quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos é a cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC) (BERG, 2018). Em resumo, a cromatografia gasosa consiste em um processo de separação de compostos químicos e baseia-se na diferente distribuição desses compostos entre a fase estacionária (sólida ou líquida) e a fase móvel (gasosa), em que o gás quimicamente inerte, chamado de gás de arraste, tem a função de eluir da coluna (fase estacionária) os componentes constituintes da mistura. Os analitos introduzidos na coluna que não têm muita afinidade com a fase estacionária são primeiramente eluídos pelo gás de arraste até o detector, cuja resposta é registrada em um computador, sendo eluídos, em seguida, os que têm mais afinidade com a fase estacionária (COLLINS *et al.*, 1997; NASCIMENTO *et al.*, 2018; SKOOG *et al.*, 2014).

Através da análise dos cromatogramas obtidos, é possível visualizar o perfil cromatográfico, determinar a série e a distribuição (unimodal ou bimodal) de *n*-alcanos e isoprenóides e verificar a presença da mistura complexa não resolvida (MCNR) (BERG, 2018; PRATA, 2012). Para a avaliação dos marcadores moleculares do petróleo, são usadas as seguintes razões diagnósticas: índice preferencial de carbono (IPC), razão terrígeno/aquático (RTA), Prist/*n*-C17, Fit/*n*-C18, Prist/Fit e Res/MCNR (%) (CAVALCANTE, 2020). Estes índices/razões sugerem informações acerca do aporte biogênico (continental ou marinho), do ambiente deposicional, da matéria orgânica, do nível de maturação e da extensão de biodegradação (BERG, 2018; PRATA, 2012). Dessa forma, este trabalho visa caracterizar o *fingerprinting* cromatográfico de amostras de óleo do pré-sal brasileiro para obter informações mais precisas sobre tais amostras.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Caracterizar o *fingerprinting* cromatográfico de hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos e isoprenóides) em três amostras de óleo do pré-sal brasileiro por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC).

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o controle de qualidade analítico do método utilizado;
- Determinar os níveis de *n*-alcanos e isoprenóides (pristano e fitano) em óleos usando CG-DIC;
- Examinar o perfil cromatográfico;
- Avaliar as razões diagnóstico;
- Quantificar a mistura complexa não resolvida (MCNR).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Petróleo

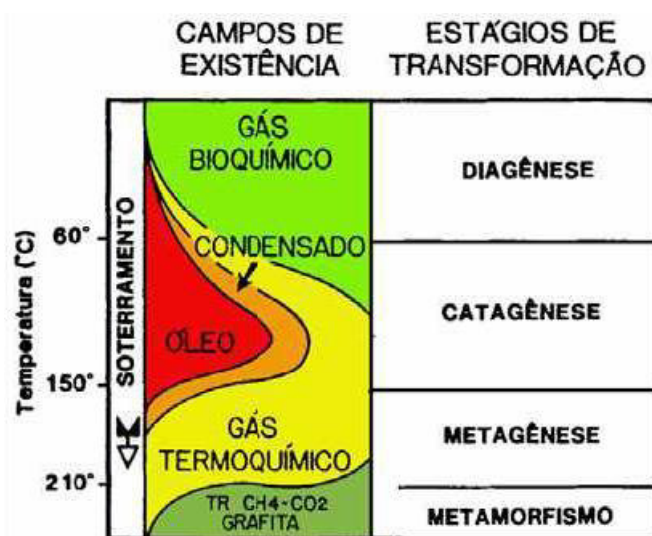
O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e naftênicos nos estados sólido, líquido e gasoso, além de outros compostos contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio e constituintes organometálicos complexados com níquel e vanádio (CRUZ & MARSAIOLI, 2012; THOMAS, 2001; CAVALCANTE, 2020). Quando acontece em estado líquido em superfície ou em reservatórios, é denominado de óleo bruto (ou óleo cru, para diferenciar do óleo refinado) (SPEIGHT, 2006; SOARES, 2013).

Pode-se definir o óleo bruto como uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com odor característico e coloração variável, desde o castanho-claro até o preto. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo apresentam características diferentes, como cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre etc (SZKLO, 2012; SOARES, 2013).

3.1.1 Origem

Segundo a Teoria Biogênica, o petróleo se origina a partir de matéria orgânica por diferentes processos térmicos e microbiológicos. Após milhões de anos, através dos estágios de transformação, denominados de diagênese, catagênese e metagênese, a matéria orgânica sedimentada se transforma em petróleo (Figura 1) (NASCIMENTO, 2019).

Figura 1 - Estágios de transformação da matéria orgânica em petróleo.



Fonte: ARAUJO (2007).

Na diagênese, a matéria orgânica, considerada imatura, sofre alterações físicas, químicas e, principalmente, microbiológicas em sedimentos depositados recentemente e em condições de baixa temperatura e pressão (NASCIMENTO, 2019; BALBINOT, 2008). Durante este processo, os polímeros biogênicos, também chamados de biopolímeros (proteínas, carboidratos, lipídios), são destruídos pela atividade microbiana. Em seguida, seus constituintes se rearranjam em novas estruturas policondensadas (geopolímeros), originando o querogênio, fração da matéria orgânica sedimentar insolúvel em solventes orgânicos (TISSOT & WELTE, 1984; BERG, 2018). Algumas moléculas sintetizadas por organismos sofrem poucas alterações neste estágio e, conseqüentemente, preservam sua estrutura original, sendo conhecidas como fósseis geoquímicos ou biomarcadores (BALBINOT, 2008).

A catagênese é caracterizada pela degradação térmica do querogênio e pela geração do petróleo, através de uma série de reações químicas, como isomerização, aromatização, craqueamento termocatalítico, descarboxilação e desproporcionamento, em condições de temperatura que podem variar de 50 a 150 °C e de pressão que podem variar de 300 a 1.000 ou 1.500 bar (NASCIMENTO, 2019; HECKMANN, 2008; TISSOT & WELTE, 1984). Dessa forma, durante a fase inicial da catagênese, conhecida por “janela de óleo”, a matéria orgânica, considerada madura, sofre diversas transformações que convertem o querogênio em óleo e, posteriormente, em gás úmido (TISSOT & WELTE, 1984).

A metagênese é o último estágio da evolução térmica da matéria orgânica, antes do início do metamorfismo, e ocorre sob condições de elevada temperatura e pressão (TISSOT & WELTE, 1984). Neste estágio final, conhecido por “janela de gás”, a matéria orgânica, considerada sobremadura ou senil, sofre transformações que ocasionam a formação do gás seco na forma de metano e dos resíduos carbonosos (BERG, 2018; TISSOT & WELTE, 1984; BALBINOT, 2008). Além disso, a concentração de biomarcadores é drasticamente reduzida ou completamente destruída devido à sua instabilidade sob tais condições de temperatura e pressão (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Após os estágios de transformação, o petróleo é expulso pelo aumento da pressão na rocha geradora migrando para rochas mais porosas e permeáveis, conhecidas como rochas reservatórias (FERNANDES, 2009).

3.1.2 Marcadores moleculares

Os marcadores moleculares, também chamados de marcadores biológicos ou de biomarcadores, são um dos grupos de hidrocarbonetos mais importantes no petróleo usados

para *fingerprinting* químico. São moléculas derivadas de organismos anteriormente vivos. Biomarcadores encontrados em óleos brutos, rochas e sedimentos têm pouca ou nenhuma alteração nas estruturas de seus bioquímicos de origem, ou os chamados precursores biogênicos encontrados em organismos vivos (WANG & STOUT, 2007).

O *fingerprinting* de biomarcadores tem sido historicamente usado por geoquímicos de petróleo na caracterização de óleos em termos de (1) correlação óleo-óleo, (2) o(s) tipo(s) de matéria orgânica precursora presente na rocha geradora, (3) classificação efetiva da maturidade térmica relativa do petróleo, (4) avaliação da migração e do grau de biodegradação no reservatório com base na perda de *n*-alcanos, isoprenóides, aromáticos, terpanos e esteranos durante a biodegradação, (5) determinação das condições ambientais deposicionais, e (6) fornecer informações sobre a idade da rocha geradora de petróleo (WANG & STOUT, 2007).

Devido à grande variedade de condições geológicas e idades sob as quais o petróleo se formou, cada petróleo bruto pode exibir um *fingerprinting* de biomarcador essencialmente único. Portanto, a análise química de biomarcadores pode gerar informações de “fonte” altamente específica e de grande importância para investigações forenses ambientais em termos de determinar a fonte do óleo, diferenciar e correlacionar os óleos, estudar o destino e o comportamento de hidrocarbonetos no meio ambiente, e monitorar o processo de degradação e o estado de intemperismo dos óleos sob uma ampla variedade de condições ambientais. Os marcadores moleculares são divididos em classes, entre elas, estão os *n*-alcanos e isoprenóides (WANG & STOUT, 2007; SANTOS, 2013).

3.1.3 *n*-Alcanos

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia aberta não-ramificada (Figura 2). A sua origem no ambiente é atribuída tanto aos organismos de origem terrestre (plantas superiores e bactérias) quanto aos organismos de origem marinha e lacustre (fitoplâncton e zooplâncton). Em ambos, observa-se uma prevalência da síntese de *n*-alcanos com número ímpar de carbono (VOLKMAN *et al.*, 1980).

Figura 2 - Estrutura básica dos *n*-alcanos.



Fonte: MARTINS (2005).

Os aportes naturais de origem continental são constituídos, principalmente, por *n*-alcanos derivados de ceras cuticulares de plantas vasculares. Estes compostos se caracterizam por cadeias moleculares longas e com número ímpar de carbonos, entre n-C21 e n-C35, predominando os *n*-alcanos n-C27, n-C29, n-C31 e n-C33, conforme as características da vegetação local (EGLINTON & HAMILTON, 1967; OLIVEIRA, 2010).

No fitoplâncton e zooplâncton e nas algas bentônicas, os *n*-alcanos mais abundantes são os ímpares, entre n-C15 e n-C21, predominando o n-C17 (BLUMER *et al.*, 1971). Algumas espécies de bactérias e de zooplâncton podem sintetizar *n*-alcanos de cadeia longa, sem predomínio ímpar ou par do número de carbonos (VOLKMAN *et al.*, 1980).

Os *n*-alcanos presentes no petróleo são encontrados geralmente de 1 a 45 átomos de carbono e representam no máximo 15 a 20% do óleo, sendo menos reativos que os outros hidrocarbonetos (SOARES, 2013). A proporção de alcanos no petróleo bruto varia com o tipo de petróleo e geralmente diminui com o aumento da massa molecular média, com um aumento simultâneo da aromaticidade e da proporção relativa de heteroátomos (nitrogênio, oxigênio e enxofre) (SPEIGHT, 2006).

Devido à especificidade com as fontes na qual estão associados, os *n*-alcanos constituem uma importante classe de marcadores geoquímicos, capazes de fornecer informações preciosas sobre o aporte biogênico (continental ou marinho). Dessa forma, para identificá-los e caracterizá-los, diversos trabalhos têm usado índices e/ou razões diagnósticas a fim de estabelecer parâmetros de avaliação, como o índice preferencial de carbono (IPC) e a razão terrígeno/aquático (RTA) (OLIVEIRA, 2016).

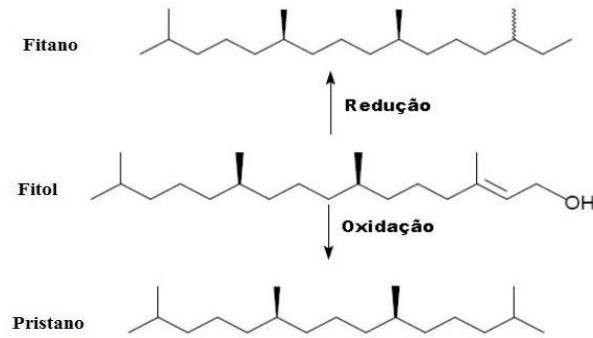
3.1.4 Alcanos isoprenóides

Os alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos alifáticos de cadeia ramificada com estrutura molecular comum derivada do isopreno, um alceno ramificado contendo cinco átomos de carbono em sua cadeia principal, o qual constitui um dos principais blocos de construção de cadeias carbônicas da natureza (MORRISON & BOYD, 1995).

O pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e o fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano) são os principais representantes desta classe em estudos geoquímicos em ambiente marinho e são utilizados em estudos sobre a biodegradação de óleo. São produzidos, principalmente, a partir da degradação do fitol (C₂₀H₄₀O) (Figura 3), o qual é um álcool muito presente na natureza e constituinte da clorofila a (CAVALCANTE, 2020). O pristano e o fitano também podem ser produzidos por outras fontes além da clorofila a (HAVEN, 1987). Estas

incluem fontes metanogênicas ou halofílicas de lipídios para fitano e fontes derivadas do zooplâncton para o pristano (GOOSSENS, 1984).

Figura 3 - Esquema de degradação do fitol em pristano e fitano.



Fonte: LIMA (2012).

Os ambientes oxidantes favorecem a formação do pristano, enquanto os ambientes redutores favorecem a formação do fitano, sendo mais comum o predomínio do pristano em relação ao fitano no ambiente marinho. Isso ocorre porque os organismos marinhos, como o fitoplâncton, o zooplâncton e as bactérias, privilegiam a formação do pristano (CRIPPS, 1989).

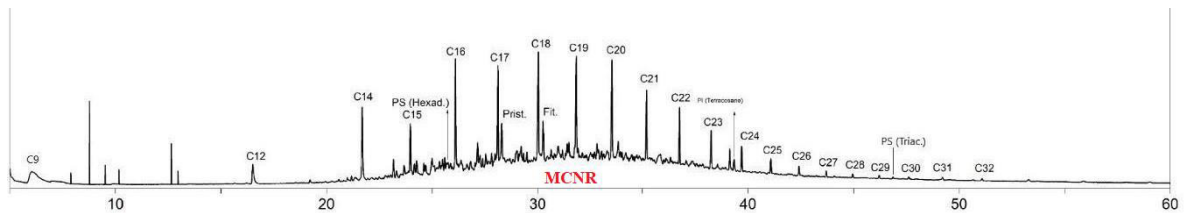
Assim como os *n*-alcanos, para identificar e caracterizar o aporte biogênico (continental ou marinho) dos alcanos isoprenóides e também para avaliar o grau de maturidade e a extensão de biodegradação de um óleo, diversos trabalhos têm usado índices e/ou razões diagnósticas a fim de estabelecer parâmetros de avaliação, como as razões Prist/*n*-C17, Fit/*n*-C18 e Prist/Fit (OLIVEIRA, 2016).

3.1.5 Mistura complexa não resolvida

A mistura complexa não resolvida (MCNR ou UCM - *unresolved complex mixture*) é considerada uma mistura de vários isômeros estruturalmente complexos e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos que não podem ser resolvidos por análises cromatográficas unidimensionais, impossibilitando a identificação de tais compostos (BOULOUBASSI & SALIOT, 1993). Dessa forma, diante da complexidade de matrizes analíticas ambientais, técnicas bidimensionais (CGxCG) têm sido utilizadas na análise qualitativa e na determinação dos constituintes da MCNR (FRYSINGER *et al.*, 2003; MUHLEN *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2016).

Em geral, a presença de uma MCNR em cromatogramas de hidrocarbonetos alifáticos é associada à resíduos de óleos biodegradados ou intemperizados, sendo constatada com a elevação anormal da linha de base (Figura 4) (READMAN *et al.*, 2002; VOLKMAN *et al.*, 1992).

Figura 4 - Cromatograma com elevação da linha de base característica da mistura complexa não resolvida (MCNR).



Fonte: Adaptada de SILVA (2021).

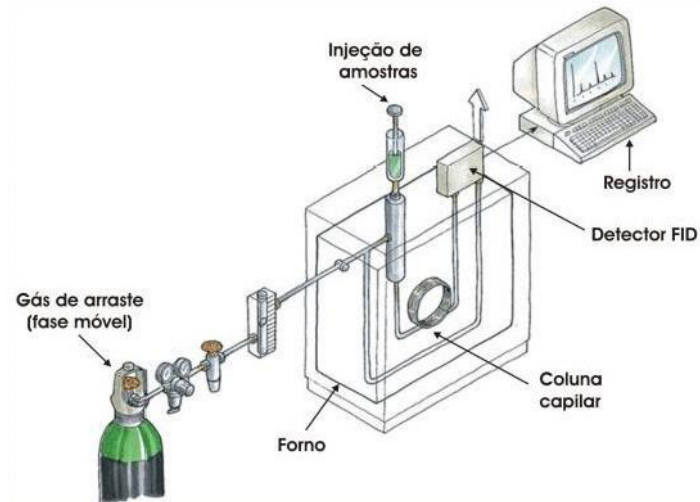
3.2 Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama

A cromatografia é um método físico-químico de separação de compostos químicos, sendo utilizada na identificação e na quantificação das espécies separadas e realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, uma fase estacionária e uma fase móvel. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são dispostos em duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciadas (COLLINS *et al.*, 1997; NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Dentre as modalidades de cromatografia, a cromatografia gasosa consiste em um processo de separação em que fase móvel é um gás, e a fase estacionária é um sólido (cromatografia gás-sólido) ou um líquido (cromatografia gás-líquido). Este processo de separação baseia-se na diferente distribuição de substâncias da amostra entre a fase estacionária (sólida ou líquida) e a fase móvel, em que o gás quimicamente inerte, chamado de gás de arraste, tem a função de eluir da coluna (fase estacionária) os componentes constituintes da mistura. Os analitos introduzidos na coluna que não têm muita afinidade com a fase estacionária são primeiramente eluídos pelo gás de arraste até o detector, cuja resposta é registrada em um computador, sendo eluídos, em seguida, os que têm mais afinidade com a fase estacionária. Na maioria das vezes, há necessidade de etapas de preparação da amostra, antes que ela possa ser analisada, para que não haja interferências durante a análise e contaminação da coluna cromatográfica (COLLINS *et al.*, 1997; NASCIMENTO *et al.*, 2018; SKOOG *et al.*, 2014).

Apesar da evolução dos componentes do sistema de instrumentação nos últimos anos, a técnica ainda tem como principais componentes: o sistema de introdução de gás de arraste, controlador de fluxo, sistema de injeção, coluna, forno, detector e sistema de registro de dados (Figura 5) (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

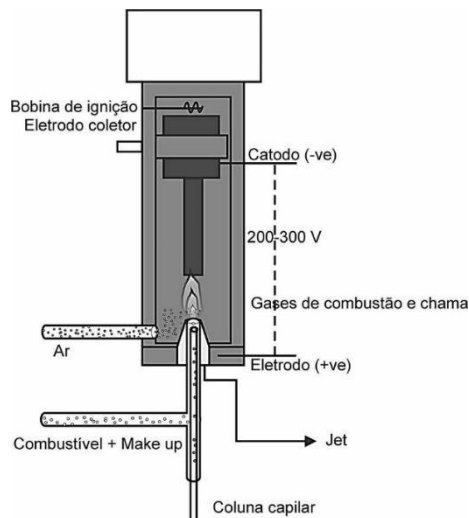
Figura 5 - Esquema ilustrativo de um cromatógrafo gasoso.



Fonte: BALBINOT (2008).

O detector de ionização em chama (DIC ou FID - *flame ionization detector*) (Figura 6) é um dos mais utilizados em aplicações da cromatografia gasosa. O analito no estado gasoso é queimado em uma chama produzida pela combustão de hidrogênio e oxigênio, resultando em íons e elétrons (SKOOG *et al.*, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Figura 6 - Diagrama de um detector de ionização em chama.



Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2018).

O detector de ionização em chama é sensível a maioria dos hidrocarbonetos. Entretanto, apresenta baixa ou nenhuma resposta para compostos que não sejam hidrocarbonetos, como He, N₂, O₂, CO, CO₂, H₂O, NH₃, NO_x, H₂S e SiF₄ (HARRIS, 2017).

Para uma eficiência operacional, o fluxo de gases que alimentam a chama deve ser otimizado. Em geral, usa-se uma proporção de 1 : 1 : 10 para gás de arraste, hidrogênio e ar comprimido, respectivamente (COLLINS *et al.*, 1997).

O detector de ionização em chama responde ao número de átomos de carbono que entram no detector por unidade de tempo, ou seja, ele é um dispositivo sensível à massa em vez da concentração. Portanto, esse detector apresenta a vantagem de que a alteração do fluxo da fase móvel exerce pequena variação sobre a sua resposta. Em contrapartida, uma desvantagem do mesmo é que ele destrói a molécula do analito durante a etapa de combustão (SKOOG *et al.*, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foram utilizadas neste trabalho três amostras de petróleo do pré-sal brasileiro, mais precisamente da Bacia de Santos, as quais foram fornecidas por parceiros do Laboratório de Estudos Ambientais (LEA). Os solventes usados no procedimento experimental foram o hexano e o diclorometano, sendo ambos de grau cromatográfico. A sílica gel (70-230 mesh) e o sulfato sódio de anidro usados na etapa de *cleanup* apresentavam elevada pureza. Os padrões analíticos usados para o controle de qualidade do método foram o triacontane deuterado d62 (C₃₀H₆₂), como padrão *surrogate* (PS), e o tetracosane deuterado (C₂₄H₅₀), como padrão interno (PI). Para a curva de calibração, usou-se uma solução padrão de hidrocarbonetos alifáticos com série homóloga n-C8 à n-C40 e com isoprenóides pristano e fitano.

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Estudos Ambientais (LEA) e as análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Cromatografia, o qual é associado ao Laboratório de Análise de Traços (LAT), no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

4.2 Preparo das soluções

Foram pesados 0,8 g das amostras em uma balança analítica e dissolvidas em hexano até completar o volume final de 10 mL. Em seguida, as amostras foram agitadas por 30 s em um vórtex e, posteriormente, centrifugadas a 3000 rpm por 5 min. Havendo a presença de material particulado após a centrifugação, foi feita a separação do sobrenadante e a retirada de 200 μ L do mesmo e a dopagem com 50 μ L do padrão *surrogate* (PS) de concentração de 100 ppm (5 ppm na concentração final) para a realização da etapa de *cleanup*.

Antes da construção da coluna de *cleanup*, são realizadas ativações térmicas com a sílica gel e o sulfato de sódio em uma estufa a 200 °C por 12 h. A etapa de *cleanup* possibilita a limpeza e o fracionamento de extratos de óleo. Nela, ocorre a eliminação de interferentes que possam comprometer a análise final dos extratos de óleo, tornando-a uma etapa imprescindível em análises de amostras ambientais. A coluna de *cleanup* (Figura 7) foi construída usando uma bureta graduada de 25 ml com torneira reta de teflon previamente rinçada com hexano. Foram adicionados 3 g de sílica gel e 1 cm de sulfato de sódio por via úmida com fluxo constante de hexano para que não haja a formação de caminhos preferenciais ou o entupimento da coluna.

Figura 7 - Representação da coluna de *cleanup*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a montagem da coluna de *cleanup*, é feita a adição das amostras diluídas e das frações com diferentes eluentes, seguindo a ordem das polaridades:

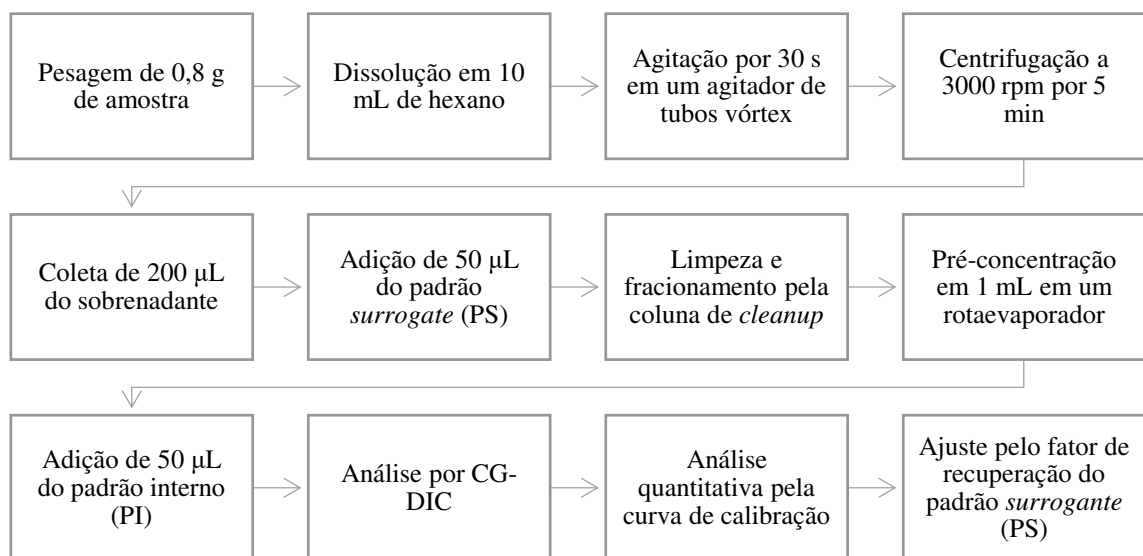
1. 12 mL de hexano (F1 - HAs);
2. 15 mL de hexano/diclorometano na razão de 1:1 (F2 - HPAs).

A primeira fração (F1), a qual está presente os hidrocarbonetos alifáticos (HAs), foi recolhida em um balão volumétrico de 250 mL e pré-concentrada em 1 mL em um rotaevaporador. Em seguida, foi armazenada em um vial de vidro âmbar de 2 mL e dopada com 50 μ L do padrão interno (PI) de concentração de 200 ppm (10 ppm na concentração final) para a etapa de injeção e análise por CG-DIC.

O padrão *surrogate* (PS) é responsável por avaliar a eficiência do processo de extração, fornecendo o fator de recuperação referente ao processo de tratamento dos resultados das análises. Dessa forma, a escolha do padrão *surrogate* deve seguir alguns requisitos, como dispor de propriedades físico-químicas semelhantes aos analitos de interesse, apresentar tempos de retenção semelhantes e não estar presente na matriz analítica (SILVA, 2021).

Quanto ao padrão interno (PI), é fundamental que seja quimicamente estável e que não reaja com componentes da amostra desconhecida. Além disso, é conveniente que o padrão interno seja quimicamente semelhante ao analito, de forma que o efeito matriz tenha efeito semelhante sobre o sinal do padrão (HARRIS, 2017).

Figura 8 - Fluxograma do método de extração e análise cromatográfica dos hidrocarbonetos alifáticos em amostras de óleo do pré-sal brasileiro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Condições cromatográficas

Para a análise cromatográfica, foi utilizado um cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu® do modelo GC-17A (Figura 9) com um detector de ionização em chama. Além disso, foi utilizada uma coluna capilar Elite-1 da marca PerkinElmer® com composição de 100%-dimetil-polissiloxano e com dimensões de 25 m de comprimento, 0,20 mm de diâmetro interno e 0,33 µm de espessura do filme da fase estacionária.

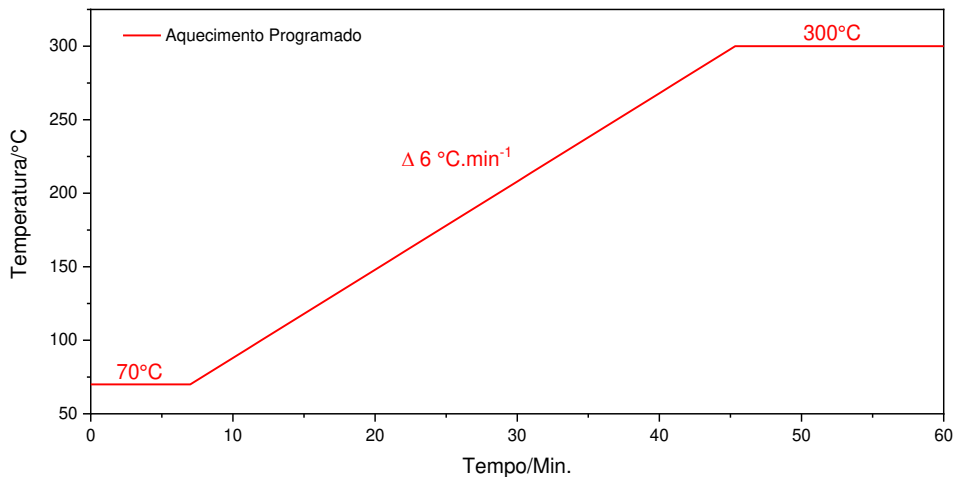
Figura 9 - Cromatógrafo gasoso Shimadzu® GC-17A.



Fonte: Autor.

O gás de arraste utilizado foi o gás hidrogênio com o fluxo de $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ fornecido pela White Martins®. O volume de injeção foi de $2 \mu\text{L}$ no modo *splitless*. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas em $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $300 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. A programação de temperatura utilizada foi, inicialmente, de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 7 min. e, em seguida, de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo representada graficamente na Figura 10. Para o tratamento de dados, foram utilizados o *software* Excel da Microsoft® Office 2016 e o *software* Origin 2019b da Originlab®.

Figura 10 - Gráfico da rampa de aquecimento para separação dos *n*-alcanos e isoprenóides.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4 Metodologia analítica

A metodologia para a extração de hidrocarbonetos alifáticos em óleo foi baseada no Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics descrito por WANG *et al.* (2016) com algumas adaptações.

Para assegurar que um método cromatográfico resulte em informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve passar por um controle de qualidade analítico. Para a realização deste processo, são necessárias as figuras de mérito analítico e as mesmas devem ser baseadas de acordo com a finalidade do uso do método. As figuras de mérito analítico fundamentais para a realização de um controle de qualidade analítico de métodos cromatográficos e usadas neste trabalho foram: seletividade, linearidade e faixa de aplicação, precisão em função da repetibilidade, exatidão em função da recuperação e limite de detecção e quantificação (RIBANI, 2004).

O controle de qualidade analítico usado foi baseado na Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 166, de 24 de julho de 2017 da ANVISA e no Documento Orientativo da Qualidade - Coordenação Geral de Acreditação - DOQ-CGRE-008, revisão 09, de junho de 2020 do INMETRO. O controle de qualidade analítico foi realizado primeiramente por SANTOS (2021) e os resultados foram utilizados como parâmetros neste trabalho.

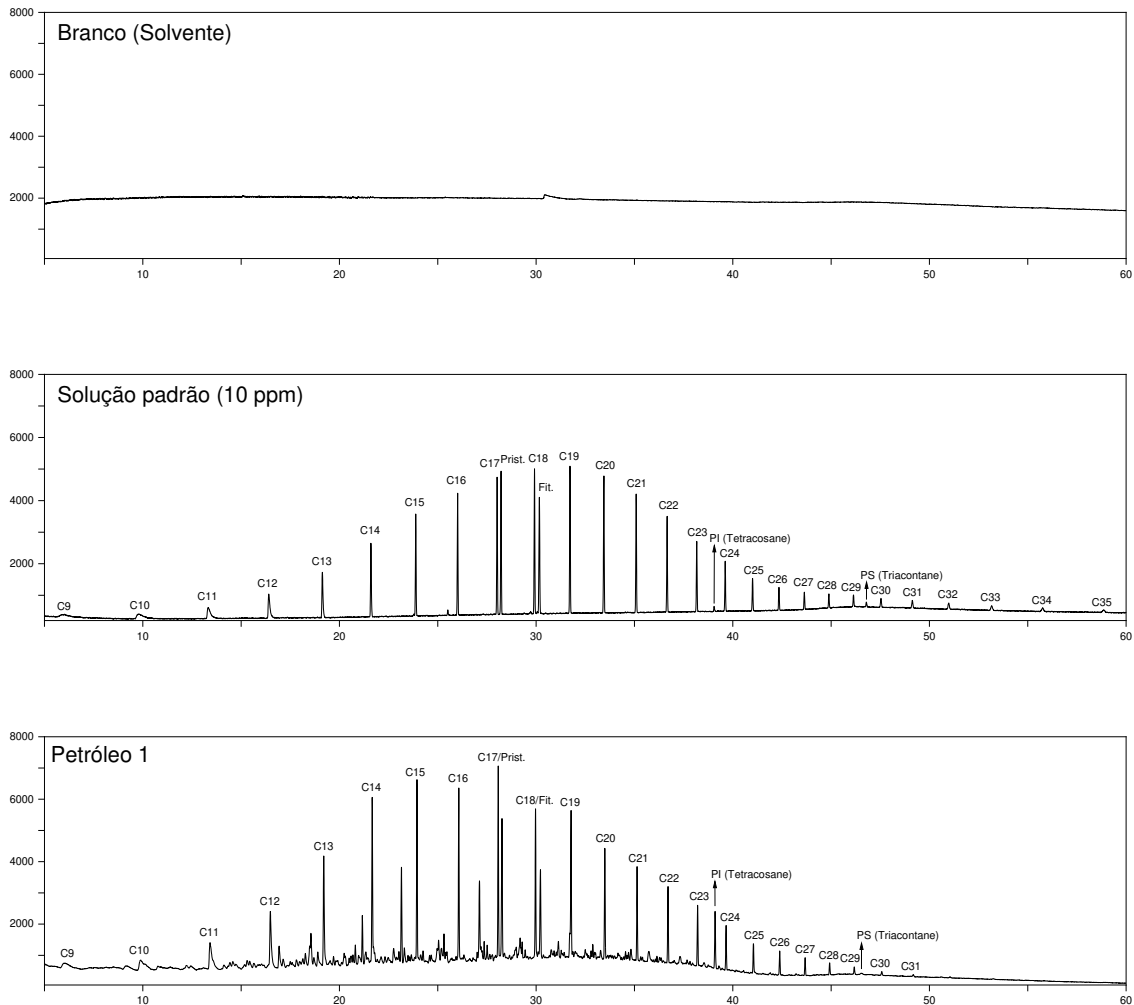
A quantificação da mistura complexa não resolvida (MCNR) foi baseada no método utilizado em DOSKEY (2001) que quantifica a área da MCNR e usa o fator de resposta médio calculado a partir dos padrões dos *n*-alcanos e dos isoprenóides pristano e fitano.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Controle de qualidade analítico

Analisando os cromatogramas do branco, da solução padrão e da amostra de Petróleo 1 (Figura 11), constata-se que os picos da amostra estão bem resolvidos com os respectivos tempos de retenção próximos aos propostos pela solução padrão, conferindo-os uma seletividade satisfatória. É importante destacar que se a seletividade não for garantida, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas (INMETRO, 2020).

Figura 11 - Cromatogramas do branco (solvente), da solução padrão de hidrocarbonetos alifáticos (10 ppm) e da amostra de Petróleo 1 obtidos por CG-DIC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para quantificar os analitos, a curva de calibração foi construída para hidrocarbonetos alifáticos em 11 níveis de concentração pelo método do padrão interno, onde a faixa de aplicação variou de $0,5 - 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabela 3 - Anexos).

A precisão em função da repetibilidade, calculada pelo desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV), variou de $0,0067 - 0,739\%$ (Tabela 4 - Anexos). O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) variaram de $0,002 - 0,155 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e de $0,005 - 0,517 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 4 - Anexos), respectivamente.

A recuperação do padrão *surrogate* (PS), triacontane deuterado, variou de $64,35 - 66,29\%$ (Tabela 5 - Anexos). Segundo RIBANI (2004), os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre $70 - 120\%$, com precisão de até $\pm 20\%$.

Entretanto, dependendo da complexidade da amostra, como amostras ambientais, este valor pode ser de 50 a 120%, com precisão de até $\pm 15\%$.

5.2 *n*-Alcanos e isoprenóides

As classes dos *n*-alcanos e isoprenóides são uma das primeiras estudadas em geoquímica por serem de fácil detecção por cromatografia gasosa, por estarem em altas concentrações e por oferecerem informações importantes sobre a origem, o nível de maturação e a extensão de biodegradação do óleo (HUNT *et al.*, 2002; PHILP, 1985; WANG *et al.*, 2010).

A partir da integração das áreas dos picos dos cromatogramas, determinou-se que as concentrações individuais de *n*-alcanos variaram de 24,4743 - 541,581 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 6 - Anexos). Nas três amostras de óleo do pré-sal brasileiro, foram detectados níveis de *n*-alcanos da série de n-C9 até n-C31, além dos isoprenóides pristano e fitano. Além disso, é possível constatar que os *n*-alcanos de cadeia curta apresentaram concentrações maiores do que as dos *n*-alcanos de cadeia longa, indicando que os óleos estão pouco biodegradados.

A presença de sequências completas de *n*-alcanos com predominância de compostos de cadeia curta pode indicar a ocorrência de óleo bruto pouco biodegradado, enquanto *n*-alcanos com predominância de cadeia longa pode sugerir a ocorrência de óleo bruto em elevado estágio de biodegradação (KENNICUTT *et al.*, 1991; SANTOS, 2016).

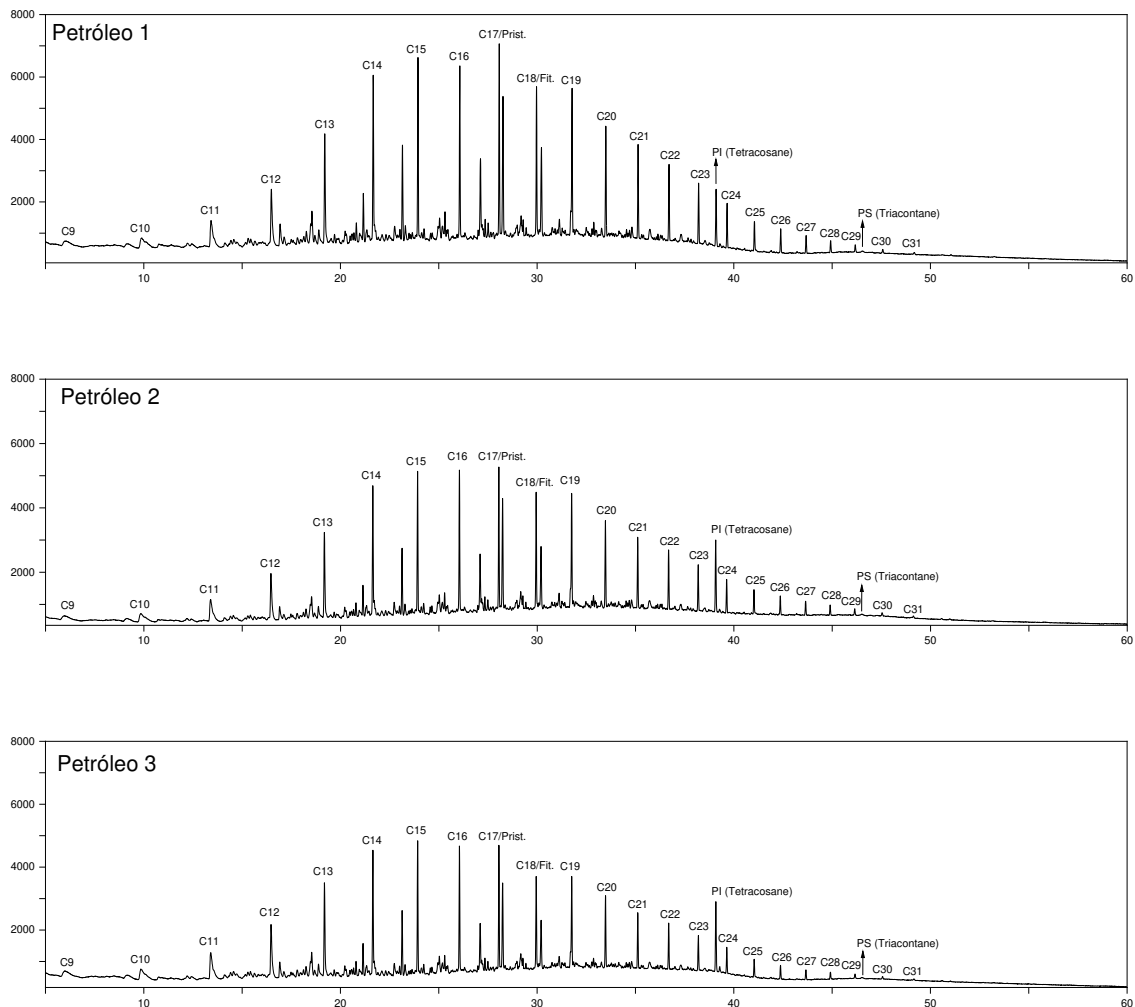
A biodegradação altera a matéria orgânica original e existem vários trabalhos na literatura que discutem os efeitos da biodegradação em óleos. A biodegradação, por microorganismos aeróbicos e/ou anaeróbicos, ocorre inicialmente pela perda de compostos mais leves (*n*-alcanos de baixa massa molecular) seguida compostos mais pesados (*n*-alcanos de maior massa molecular) (AZEVEDO *et al.*, 2009).

Óleos pouco maduros apresentam um perfil cromatográfico com distribuição de *n*-alcanos bimodal, já os óleos com maior maturidade apresentam uma distribuição de *n*-alcanos unimodal, geralmente, com decréscimo de *n*-alcanos com cadeia maior que n-C21 (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Amostras com predominância de *n*-alcanos de alta massa molecular ($> n\text{-C}22$) apresentam contribuição de plantas terrestres, enquanto amostras com predominância de *n*-alcanos de baixa massa molecular ($< n\text{-C}22$) apresentam origem marinha (TISSOT & WELTE, 1984). De acordo com SAMUEL (2009), geralmente, uma nítida diminuição da abundância de hidrocarbonetos, após o n-C21, e com máxima abundância entre n-C14 e n-C17, é característico de óleos maduros e derivados de algas marinhas.

Os três óleos do pré-sal brasileiro apresentaram um perfil cromatográfico semelhante (Figura 12), se distinguindo relativamente na abundância e na elevação da linha de base. Além disso, os óleos apresentaram um perfil cromatográfico com distribuição de *n*-alcanos unimodal, com máxima abundância entre *n*-C14 e *n*-C17 e com decréscimo de *n*-alcanos com cadeia maior que *n*-C21.

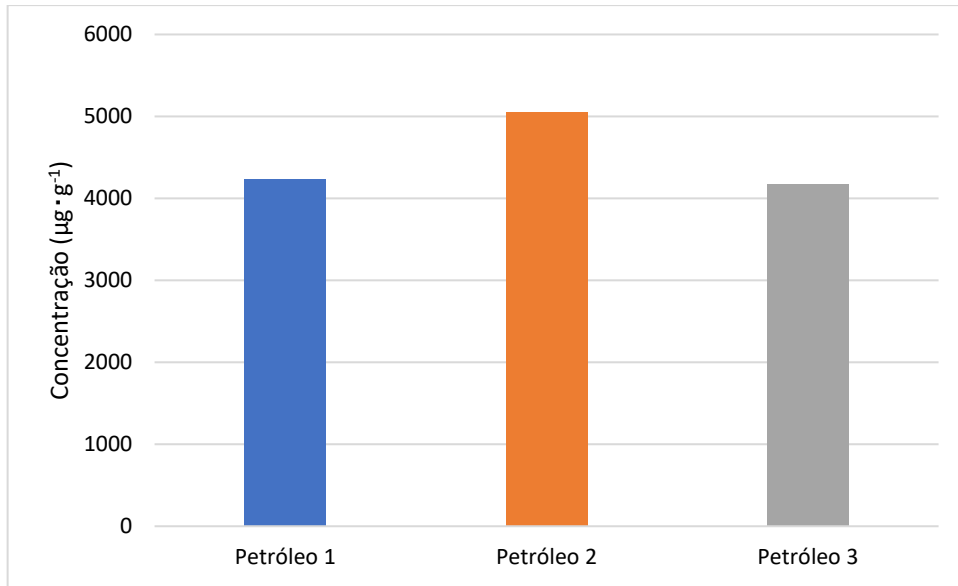
Figura 12 - Cromatogramas das amostras de óleo do pré-sal brasileiro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O somatório dos níveis dos *n*-alcanos e isoprenóides variou de 4177,34 - 5053,38 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 6 - Anexos). O Petróleo 2 apresentou a maior concentração total, indicando um maior nível de maturação em comparação às outras amostras. Na Figura 13, é possível observar isso nitidamente.

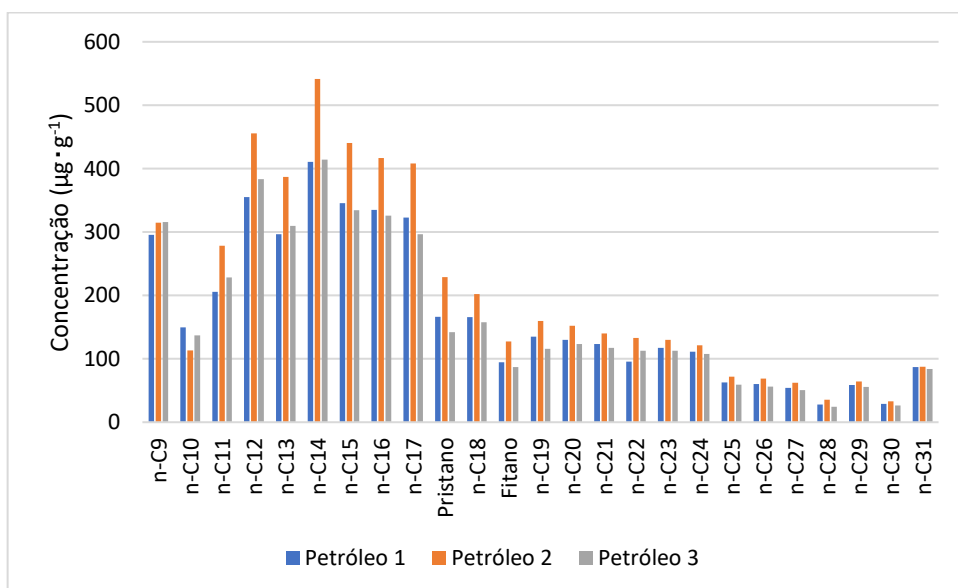
Figura 13 - Gráfico do somatório das concentrações dos *n*-alcanos e isoprenóides.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 14, exceto o n-C9 e o n-C10, observa-se que o Petróleo 2 apresenta uma maior concentração individual de *n*-alcanos e isoprenóides em relação ao Petróleo 1 e ao Petróleo 3. Nota-se também uma predominância do pristano em relação ao fitano. Isso ocorre devido ao predomínio de precursores do pristano em organismos marinhos, como o fitoplâncton, o zooplâncton e as bactérias (VOLKMAN *et al.*, 1992).

Figura 14 - Gráfico das concentrações individuais dos *n*-alcanos e isoprenóides.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Razões diagnóstico

As razões diagnóstico são utilizadas com o propósito de obter mais informações sobre o aporte biogênico (continental ou marinho) dos hidrocarbonetos alifáticos, o grau de maturação e a extensão de biodegradação dos óleos (OLIVEIRA, 2016).

A Tabela 1 mostra as razões diagnóstico com base nas áreas dos compostos analisados por CG-DIC. Observa-se uma pequena variação nos valores dos parâmetros de cada amostra, o que pode ser explicado pelo processo de formação, já que as amostras sofreram os mesmos estágios de transformação da matéria orgânica em petróleo e em condições de temperatura e pressão semelhantes. Além disso, as amostras foram retidas reservatórios de petróleo, mais precisamente abaixo de uma espessa camada de sal e, conseqüentemente, não sofreram de forma significativa com o processo de biodegradação.

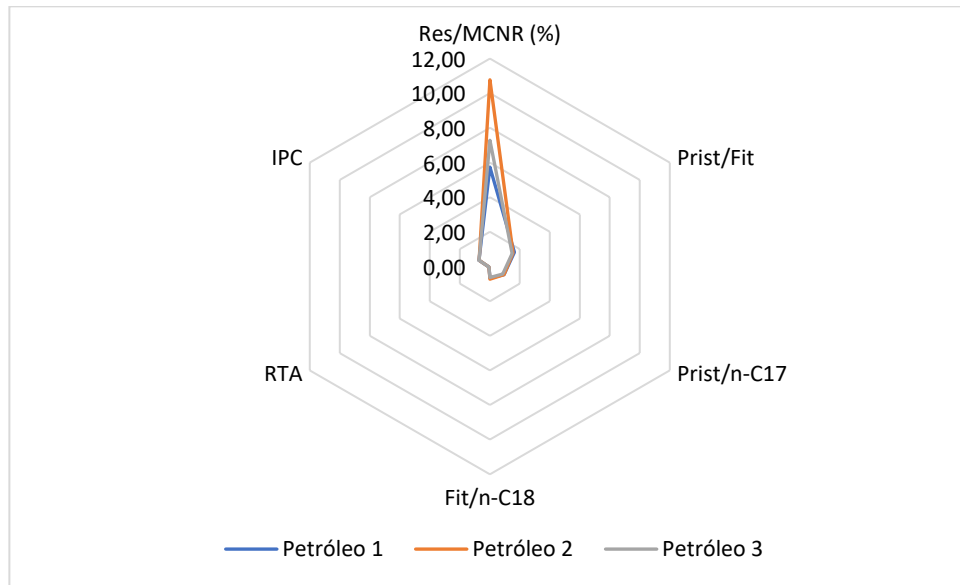
Tabela 1 - Razões diagnóstico dos *n*-alcanos e isoprenóides.

Razão	Petróleo 1	Petróleo 2	Petróleo 3
IPC	0,72	0,71	0,72
RTA	0,06	0,06	0,05
Prist/ <i>n</i> -C17	0,94	0,96	0,87
Fit/ <i>n</i> -C18	0,67	0,74	0,64
Prist/Fit	1,64	1,55	1,49
Res/MCNR (%)	5,73	10,77	7,28

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 15, quanto às razões diagnóstico, nota-se uma correlação entre as três amostras de óleo do pré-sal brasileiro, apesar de serem originadas de reservatórios de petróleo diferentes. O que mais as distingue é a razão Res/MCNR (%), indicando uma extensão de biodegradação diferente.

Figura 15 - Gráfico de radar comparando as razões diagnóstico das três amostras de óleo do pré-sal brasileiro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O índice preferencial de carbono (IPC) (Equação 1) sugere informações sobre o ambiente deposicional da rocha geradora, indicando a predominância de *n*-alcanos com cadeias ímpares ou pares. Resultados de $IPC > 1$ indicam uma predominância de *n*-alcanos com cadeias ímpares em relação às pares, tendo como características óleos de origem lacustre, enquanto resultados de $IPC < 1$ indicam a predominância de *n*-alcanos com cadeias pares em relação às ímpares, tendo como características óleos de origem marinha (SANTOS, 2013). Além disso, o IPC fornece o grau de transformação da matéria orgânica e pode ser usado como indicativo de grau de maturação. Assim, valores superiores a 1 indicam matéria orgânica imatura, enquanto valores inferiores a 1 indicam matéria orgânica madura (SILVA, 2007).

$$IPC = 0,5 \left(\frac{n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}}{n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32} + n-C_{34}} + \frac{n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}}{n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32}} \right) \quad (1)$$

A maturação térmica se refere ao avanço das reações resultantes do aumento da temperatura que leva à transformação da matéria orgânica sedimentar em petróleo. Geralmente, a matéria orgânica pode ser descrita como imatura, madura e sobrematura ou senil, dependendo da sua posição em relação à janela de geração de óleo e gás (TISSOT & WELTE, 1984; PETERS *et al.*, 2005).

A matéria orgânica imatura ocorre durante a diagênese e antes da janela de geração de óleo. A maturação ocorre durante a catagênese e é equivalente a janela de geração de óleo. A matéria orgânica sobrematura ou senil ocorre durante a metagênese e após a janela de geração de óleo (PETERS *et al.*, 2005; WIEDEMANN, 2006). Logo, à medida que o nível de maturação cresce, os compostos menos estáveis diminuem e os mais estáveis aumentam (PETERS & MOLDOWAN, 1993; PHILP, 1985).

Foram obtidos valores de IPC que variaram de 0,71 - 0,72. Verifica-se uma pequena variação entre as amostras e valores inferiores a 1, indicando a predominância de *n*-alcanos com cadeias pares e de origem marinha e matéria orgânica madura. É importante destacar que o *n*-C32, *n*-C33 e *n*-C34 não foram detectados e, conseqüentemente, não fizeram parte do cálculo do IPC.

A razão terrígeno/aquático (RTA) (Equação 2) pode ser usada para avaliar a influência da matéria orgânica terrígena e aquática, através da composição dos *n*-alcanos (PETERS *et al.*, 2005). O índice baseia-se na razão entre a soma das áreas dos *n*-alcanos de cadeia longa e ímpar (*n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31), presentes nas ceras cuticulares de plantas vasculares e característicos de aportes biogênicos de origem continental, e a soma das áreas dos *n*-alcanos de cadeia curta e ímpar (*n*-C15, *n*-C17 e *n*-C19), presentes no fitoplâncton e zooplâncton e nas algas bentônicas e característicos de aportes biogênicos de origem marinha. Valores de RTA > 1 indicam fontes terrígenas, enquanto valores RTA < 1 indicam fontes aquáticas (CAVALCANTE, 2020; GONZÁLEZ-VILA *et al.*, 2003).

$$RTA = \frac{n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31}}{n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19}} \quad (2)$$

Entretanto, ao avaliar a contribuição terrígena e aquática utilizando o índice RTA, é necessário ter cautela durante a interpretação dos dados, porque o mesmo é sensível à maturação térmica e à biodegradação, considerando a degradação preferencial dos *n*-alcanos de cadeia curta em relação aos de cadeia longa (CAVALCANTE, 2020).

Foram obtidos valores de RTA que variaram de 0,05 - 0,06. Assim como o IPC, nota-se uma pequena variação entre as amostras e valores inferiores a 1, indicando e corroborando a predominância de *n*-alcanos provenientes de origem aquática.

As razões Prist/*n*-C17 e Fit/*n*-C18 correspondem à razão entre a área do pristano e do fitano com o *n*-alcano de peso molecular mais próximo, ou seja, *n*-C17 e *n*-C18 (MARTINS, 2005). Essas razões são usadas para avaliar o grau de maturidade de um óleo, assim como

estimar os efeitos da degradação microbiana em *n*-alcanos, cuja cinética de degradação é mais favorecida do que a dos isoprenóides pristano e fitano (CAVALCANTE, 2020). Para óleos que apresentam biodegradação moderada, essas razões apresentam valores mais elevados do que os óleos não biodegradados. Enquanto, para óleos que apresentam biodegradação severa, as razões tendem a zero devido à ausência destes compostos (AZEVEDO *et al.*, 2009).

As razões Prist/*n*-C17 e Fit/*n*-C18 fornecem informações importantes em relação ao grau de maturação da matéria orgânica, uma vez que os processos de craqueamento térmico da matéria orgânica proporcionam um aumento na abundância dos *n*-alcanos (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Foram obtidos valores de Prist/*n*-C17 e Fit/*n*-C18 que variaram de 0,87 - 0,96 e 0,64 - 0,74, respectivamente. Assim, percebe-se uma pequena variação e baixos valores entre as amostras, sugerindo óleos maduros e com baixa extensão de biodegradação.

A razão Prist/Fit corresponde à razão entre a área do pristano e do fitano e indica o ambiente deposicional (MARTINS, 2005; ARAUJO, 2007). Normalmente, os valores da razão Prist/Fit se encontram na faixa entre 0,8 e 3,0, sendo que para ambientes óxidos, o valor da razão é maior que 1,0, enquanto para ambientes anóxicos ou redutores, o valor da razão é menor que 1,0 (SANTOS, 2013).

Foram obtidos valores da razão Prist/Fit que variaram de 1,49 - 1,64. Assim como na Figura 14, observa-se uma predominância do pristano em relação ao fitano nas amostras com os valores da razão dando maior que 1, indicando ambiente de deposição oxidado.

É importante ressaltar que não se deve utilizar a razão Prist/Fit como único parâmetro para descrever o potencial redox do ambiente deposicional, pois outras fontes destes compostos, além da clorofila *a*, têm sido constatadas, como os lipídios de arqueobactérias (halofílica ou metanogênica) e o tocoferol (precursor do pristano). Dessa forma, a razão pode ser afetada pelas diferenças nas contribuições dos organismos e não apenas pelo efeito oxidante ou redutor do meio (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

A razão Res/MCNR (%) corresponde à razão entre a soma das áreas de todos os compostos presentes na fração F1, os quais são resolvidos na análise cromatográfica, com a área da mistura complexa não resolvida (MCNR) (MARTINS, 2005). Esta razão possibilita estimar a extensão relativa de biodegradação. Altos valores evidenciam um petróleo pouco biodegradado e baixos valores apontam para um petróleo moderadamente ou severamente biodegradado (BROMAN, 1987).

Foram obtidos valores da razão Res/MCNR (%) que variaram de 5,73 - 10,77. Comparando com os outros parâmetros, verifica-se que este apresenta uma maior variação e é o que mais diferencia as amostras. Além disso, sugere uma baixa extensão de biodegradação.

5.4 Mistura complexa não resolvida

A mistura complexa não resolvida (MCNR) não pode ser resolvida por técnicas cromatográficas unidimensionais (BOULOUBASSI & SALIOT, 1993). Dessa forma, os cromatogramas unidimensionais são normalmente usados como uma ferramenta de avaliação dos efeitos da biodegradação ou do intemperismo (READMAN *et al.*, 2002; VOLKMAN *et al.*, 1992). No entanto, com o método analítico adequado, é possível realizar a análise quantitativa e estimar a concentração da MCNR.

Examinando os três cromatogramas (Figura 12), foi possível visualizar uma pequena elevação da linha de base o que pode sugerir a presença da mistura complexa não resolvida (MCNR), com destaque para o Petróleo 1 que apresentou a maior elevação da linha de base. De acordo com a Tabela 2, a mesma amostra apresentou a maior concentração estimada de MCNR, corroborando com a análise visual dos cromatogramas. Logo, pode-se deduzir que o Petróleo 1 apresentou a maior extensão de biodegradação em relação às outras amostras.

Tabela 2 - Concentrações estimadas da mistura complexa não resolvida (MCNR).

Amostra	MCNR ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Petróleo 1	23578,84
Petróleo 2	19908,53
Petróleo 3	17394,58

Fonte: Elaborada pelo autor.

6 CONCLUSÃO

Os métodos utilizados neste trabalho se mostraram eficientes e permitiram caracterizar o *fingerprinting* cromatográfico dos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos e isoprenóides) de três amostras de óleo do pré-sal brasileiro, fornecendo as concentrações totais e individuais e possibilitando a visualização do perfil cromatográfico, a avaliação das razões diagnóstico e a verificação e quantificação da mistura complexa não resolvida (MCNR).

Nas três amostras de óleo, foram detectados os níveis de *n*-alcanos da série de n-C9 até n-C31, além dos isoprenóides pristano e fitano. Além disso, foi possível constatar que os *n*-alcanos de cadeia curta apresentaram concentrações maiores do que as dos *n*-alcanos de cadeia longa. Com essa predominância de *n*-alcanos de cadeia curta, pode-se inferir que os óleos estão pouco biodegradados.

Em relação às concentrações de *n*-alcanos e isoprenóides, o Petróleo 2 apresentou o maior somatório de concentrações e as maiores concentrações individuais, indicando um maior nível de maturação em comparação às outras amostras. Em todas as amostras, percebe-se uma predominância do pristano em relação ao fitano decorrente do predomínio de precursores do pristano em organismos marinhos, como o fitoplâncton, o zooplâncton e as bactérias.

Os óleos apresentaram um perfil cromatográfico similar, com distribuição de *n*-alcanos unimodal, com máxima abundância entre n-C14 e n-C17 e com diminuição da abundância após o n-C21, assinalando que os óleos são maduros e de origem marinha.

Ainda analisando os três cromatogramas, foi possível visualizar uma pequena elevação da linha de base que pode sugerir a presença da mistura complexa não resolvida (MCNR). Segundo os valores das concentrações estimadas, o Petróleo 1 apresentou a maior concentração de MCNR, indicando uma maior extensão de biodegradação em comparação às outras amostras.

De acordo com os valores obtidos das razões diagnósticos utilizadas (IPC, RTA, Prist/n-C17, Fit/n-C18, Prist/Fit e Res/MCNR (%)), foi possível determinar que os óleos apresentaram uma correlação e a razão Res/MCNR (%) foi a que melhor possibilitou diferenciá-los. Em síntese, os resultados sugeriram que as amostras de óleo são de origem marinha e de ambiente deposicional óxido e apresentam alto nível de maturação e baixa extensão de biodegradação. Contudo, para tornar os resultados ainda mais confiáveis, é necessário compará-los com outras informações de outros biomarcadores.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 166, 24 jul. 2017.

ARAÚJO, Flavia Cristina de. Caracterização geoquímica de óleos da Bacia Camamu-Almada e Jequitinhonha, Bahia. 2007. 182 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

AZEVEDO, D. A.; SILVA, T. F.; SILVA, D. B. Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfálticas. Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1770-1776, 2009.

BALBINOT, Mariana. Avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos na Bacia de Santos integrando parâmetros geoquímicos e petrológicos. 2008. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BERG, Marcela Moreno. Caracterização geoquímica de óleos do Brasil e do México através de biomarcadores moleculares usuais e não usuais por cromatografia bidimensional abrangente acoplada por espectrometria de massas por tempo de voo. 2018. 150 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

BLUMER, M.; GUILLARD, R. R. L.; CHASE, T. Hydrocarbons in marine phytoplankton. Marine Biology, v. 8, p. 183-189, 1971.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). Oceanologica Acta, v.16, n. 2, p. 145-161, 1993.

BROMAN, D.; COLMSJÖ, A; GANNING, B; NÄF, C; ZEBÜHR, Y; ÖSTMAN, C.
'Fingerprinting' petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. *Marine Pollution Bulletin*, v. 18, n. 7, p. 380-388, 1987.

CAVALCANTE, Rivelino Martins (Org.). *Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em:
<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/55985>.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Introdução a métodos cromatográficos*. 7. ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1997.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J. A.
Determination of hydrocarbons sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology*, v. 23, p. 888-894, 1989.

COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin*, v. 48, p. 910-918, 2004.

CRIPPS, G. C. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in the Antarctic. *Antarctic Science*, v. 1, n. 4, p. 307-312, 1989.

CRUZ, G. F.; MARSAIOLI, A. F. Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios. *Química Nova*, v. 35, n. 8, p. 1628-1634, 2012.

DOSKEY, P. V. Spatial variations and chronologies of aliphatic hydrocarbons in Lake Michigan sediments. *Environmental Science & Technology*, v. 35, n. 2, p. 247-254, 2001.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R. J. Leaf epicuticular waxes. *Science*, v. 156, p. 1322-1335, 1967.

FERNANDES, Telma Fagundes. Estudo geoquímico com base em biomarcadores e isótopos estáveis da Formação Irati. 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

FRYSINGER, G. S.; GAINES, R. B.; XU, L.; REDDY, C. M. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. *Environmental Science & Technology*, v. 37, p. 1653-1662, 2003.

GONZÁLEZ-VILA, F. J.; POLVILLO, O.; BOSKI, T.; MOURA, D.; ANDRÉS, J. R. Biomarker patterns in a time-resolved holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/ Spain border). *Organic Geochemistry*, v. 34, p. 1601-1613, 2003.

GOOSSENS, H.; LEEUW, J. W.; SCHENCK, P. A.; BRASSELL, S. C. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, v. 312, p. 440-442, 1984.

HARRIS, Daniel C. *Análise química quantitativa*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

HAVEN, H. L.; LEEUW, J. W.; RULLKÖTTER, J.; DAMSTÉ, J. S. S. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*, v. 330, p. 641-643, 1987.

HECKMANN, Jean Romei. Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. 2008. 175 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

HUNT, J. M.; PHILP, R. P.; KVENVOLDEN, K. A. Early developments in petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry*, v. 33, p. 1025-1052, 2002.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). Orientação sobre validação de métodos analíticos. Documento Orientativo da Qualidade - Coordenação Geral de Acreditação - DOQ-CGRE-008, revisão 09, jun. 2020.

KENNICUTT, M. C.; BROOKS, J. M.; McDONALD, T. J. Origins of hydrocarbons in Bering Sea sediments – I. Aliphatic hydrocarbons and fluorescence. *Organic Geochemistry*, v. 17, n. 1, p. 75-83, 1991.

LIMA, Manoel Bomfim. Distribuição e quantificação de hidrocarbonetos em sedimentos do estuário do Rio Sergipe. 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.

LIMA, Paulo César Ribeiro (Coord.). Os desafios do pré-sal. Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2009.

MARTINS, César de Castro. Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. 2005. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MORAIS, José Mauro de. Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore. Brasília: Ipea, Petrobras, 2013.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. Química Orgânica. 12. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1995.

MUHLEN, C.; ZINI, C. A.; CAMARÃO, E. B. Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC). *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 765-775, 2006.

NASCIMENTO, Rayane Maria do. Avaliação temporal de biomarcadores de petróleo empregados no estudo de derrames simulados em ambientes terrestres. 2019. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2019.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018. 334 p. (Estudos da Pós-Graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/39260>.

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. 128 f. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

OLIVEIRA, Cristiane Rossi de. Determinação de biomarcadores e compostos organoestânicos em amostras de sedimentos superficiais de três regiões portuárias do Estado de Santa Catarina, Brasil. 2010. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall, 1993.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. The biomarker guide: Volume 2, Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth history. Cambridge University Press, 2005.

PHILP, R. P. Fossil fuel biomarkers: Applications and spectra. Elsevier, 1985.

PRATA, Paloma Santana. Caracterização geoquímica de óleos da bacia Sergipe-Alagoas. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. Marine Pollution Bulletin, v. 44, p. 48-62, 2002.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova, v. 27, n. 5, 2004.

SAMUEL, O. J.; CONFORD, C.; JONES, M.; ADEKEYE, O. A.; AKANDE, S. O. Improved understanding of the petroleum systems of the Niger Delta Basin, Nigeria. Organic Geochemistry, v. 40, p. 461-483, 2009.

SANTOS, Felipe Rodrigues dos. Caracterização da matéria orgânica sedimentar antrópica em mangue tropical na costa do Nordeste: uma abordagem baseada em marcadores orgânicos geoquímicos e razões de diagnósticos. 2016. 118 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Oceanografia) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SANTOS, Jandyson Machado. Estudo avançado para a caracterização química de petróleo do Campo de Carmópolis - Sergipe. 2013. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2013.

SANTOS, Tayná Ferreira dos. Geoquímica ambiental e estimativa de fontes de hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides (pristano e fitano) no litoral oeste do Ceará. 2021. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Bacharelado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

SILVA, Carla Grazieli Azevedo da. Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações de Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SILVA, Paloma Gonçalves da. Fingerprinting cromatográfico de hidrocarbonetos alifáticos da zona estuarina do Rio Cocó: Índícios do derramamento de óleo no nordeste brasileiro. 2021. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Bacharelado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. Tradução da 8ª edição norte americana. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

SOARES, Renata Filgueiras. Caracterização química e geoquímica de óleos biodegradados da Colômbia por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo. 2013. 147 f. Tese (Doutorado em Ciências em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SONG, I.; JEON, E; KIM, S; HWANG, S; SEO, J. Oil spill fingerprint of low sulfur fuel oil in South Korea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 171, p. 112721, 2021.

SPEIGHT, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. CRC Press, 2006.

STOUT, S. A.; WANG, Z. *Standard handbook of oil spill environmental forensics: Fingerprinting and source identification*. Academic Press, 2016.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFA, M. H. P. *Fundamentos do refino de petróleo: Tecnologia e Economia*. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2012.

THOMAS, José Eduardo. *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, Petrobras, 2001.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, 1984.

VIEIRA, Paula. A exploração do pré-sal e o futuro brasileiro. *Jornal da Universidade, Rio Grande do Sul, Porto Alegre*, v. 12, n. 113, p. 5, nov. 2008.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR JR, H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the Total Environment*, v. 112, p. 203-219, 1992.

VOLKMAN, J. K.; JOHNS, R. B.; GILLAN, F. T.; PERRY, G. Y.; BAVOR JR, H. J. Microbial lipids of an intertidal sediment – I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, v. 44, p. 1133-1143, 1980.

WANG, Y.; FANG, X.; ZHANG, T.; LI, Y.; WU, Y.; HE, D.; WANG, Y. Predominance of even carbon-numbered n-alkanes from lacustrine sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: Implications of climate change. *Applied Geochemistry*, v. 25, p. 1478-1486, 2010.

WANG, Z.; STOUT, S. A. *Oil spill environmental forensic: Fingerprinting and source identification*. Academic Press, 2007.

WIEDEMANN, Larissa Silveira Moreira. Caracterização geoquímica de óleos de Bacia Sedimentar Brasileira. 2006. 314 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

ANEXOS

Tabela 3 - Concentrações estabelecidas para a construção da curva de calibração.

Níveis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
HA (mg·L⁻¹)	0,5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	20
PS (mg·L⁻¹)	0	1	2	3	4	5	6				
		(10%)	(20%)	(60%)	(80%)	(100%)	(120%)				
PI (mg·L⁻¹)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

Fonte: Adaptada de SANTOS (2021).

Tabela 4 - Valores obtidos das figuras de mérito analítico para o controle de qualidade analítico.

Composto	Tempo de retenção (min)	Faixa de aplicação (mg·L⁻¹)	R²	DP	CV (%)	LD (µg·g⁻¹)	LQ (µg·g⁻¹)
n-C9	6,31	0,5 - 20	0,99	1,369	0,675	0,155	0,517
n-C10	10,28	0,5 - 20	0,99	0,782	0,424	0,008	0,028
n-C11	13,69	0,5 - 20	0,99	1,104	0,429	0,137	0,458
n-C12	16,74	0,5 - 20	0,99	1,174	0,391	0,099	0,331
n-C13	19,43	0,5 - 20	0,99	1,258	0,319	0,041	0,136
n-C14	21,89	0,5 - 20	0,99	1,383	0,330	0,016	0,053
n-C15	24,16	0,5 - 20	0,99	1,499	0,320	0,123	0,409
n-C16	26,29	0,5 - 20	0,99	1,655	0,309	0,056	0,185
n-C17	28,29	0,5 - 20	0,99	1,884	0,321	0,017	0,058
Pristano	28,50	0,5 - 20	0,99	1,923	0,323	0,024	0,079
n-C18	30,19	0,5 - 20	0,99	4,303	0,434	0,008	0,025
Fitano	30,45	0,5 - 20	0,99	3,964	0,422	0,014	0,046
n-C19	32,00	0,5 - 20	0,99	4,458	0,430	0,033	0,011
n-C20	33,72	0,5 - 20	0,99	4,306	0,384	0,002	0,005
n-C21	35,37	0,5 - 20	0,99	3,824	0,338	0,010	0,032
n-C22	36,94	0,5 - 20	0,99	2,738	0,243	0,003	0,009
n-C23	38,45	0,5 - 20	0,99	1,289	0,134	0,009	0,030
n-C24	39,90	0,5 - 20	0,99	0,599	0,0067	0,017	0,057
n-C25	41,29	0,5 - 20	0,99	1,077	0,149	0,011	0,038
n-C26	42,63	0,5 - 20	0,99	1,767	0,282	0,003	0,009
n-C27	43,92	0,5 - 20	0,99	2,099	0,408	0,011	0,036
n-C28	45,16	0,5 - 20	0,99	2,126	0,472	0,012	0,038
n-C29	46,44	0,5 - 20	0,99	2,025	0,724	0,022	0,074
n-C30	47,88	0,5 - 20	0,99	2,239	0,678	0,032	0,105
n-C31	49,54	0,5 - 20	0,99	1,585	0,739	0,023	0,078
n-C32	51,47	0,5 - 20	0,99	1,151	0,623	0,041	0,138
n-C33	53,76	0,5 - 20	0,99	0,869	0,584	0,064	0,212
n-C34	56,48	0,5 - 20	0,99	0,632	0,401	0,101	0,337

Fonte: Adaptada de SANTOS (2021).

Tabela 5 - Percentuais de recuperação do padrão *surrogate* (PS).

Amostra	Recuperação (%)
Petróleo 1	65,88
Petróleo 2	66,29
Petróleo 3	64,35

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 - Concentrações individuais dos *n*-alcanos e isoprenóides.

Composto	Petróleo 1 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Petróleo 2 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Petróleo 3 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
n-C9	295,701	314,700	315,802
n-C10	149,357	113,445	137,202
n-C11	205,503	278,550	228,486
n-C12	354,890	455,818	383,337
n-C13	296,626	386,900	309,518
n-C14	410,806	541,581	414,310
n-C15	345,535	440,503	334,501
n-C16	334,856	416,759	325,623
n-C17	322,836	408,086	296,407
Pristano	166,303	229,108	142,037
n-C18	165,637	202,047	157,486
Fitano	94,6692	127,578	87,0878
n-C19	134,875	159,770	115,806
n-C20	130,017	152,060	123,353
n-C21	123,289	140,164	117,270
n-C22	95,3265	133,172	112,779
n-C23	117,129	129,941	112,824
n-C24	111,044	121,509	107,460
n-C25	62,9723	71,9150	59,1499
n-C26	60,2801	68,7791	56,0941
n-C27	54,3630	62,4599	50,3898
n-C28	27,7241	35,4812	24,4743
n-C29	58,6370	64,0703	55,8493
n-C30	28,7878	32,9539	26,2966
n-C31	87,0902	87,5388	83,8010
Σn -alcanos	4234,25	5053,38	4177,34

Fonte: Elaborada pelo autor.