

Caracterização de óleos brasileiros no setor petrolífero e em crimes ambientais aplicado à estudos forenses

Flavia R. Alvares (PG)¹, Gleicielle T. Wurzler (PG)¹, Gabriela V. Costa (PQ)^{1*}, Francisco Radler de A. Neto (PQ)¹

flavia.rodrigues@hotmail.com; wurzler.gt@gmail.com; gabrielavanini@iq.ufrj.br; radler@iq.ufrj.br

¹Núcleo de Análises Forenses (NAF), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CEP 21941-598

Palavras Chave: Biomarcadores, Geoquímica Forense, Petróleo, GC×GC-TOFMS, Orbitrap-HRMS.

Introdução

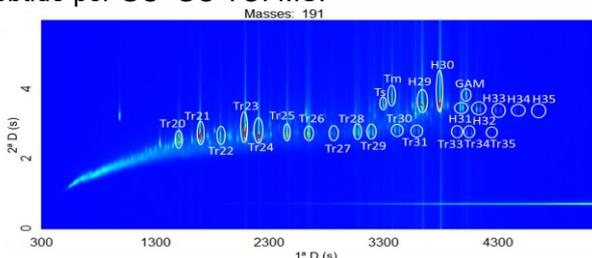
O aumento da produção de petróleo *offshore* no Brasil tem resultado na necessidade de uma caracterização geoquímica desses novos óleos, uma vez que a compreensão da composição molecular é fundamental para o entendimento da contribuição da matéria orgânica, evolução térmica e biodegradação, além de ter importante potencial forense.¹⁻³ O objetivo deste trabalho é estudar cinco amostras de petróleos brasileiros de diferentes valores de °API do pré e pós sal (18,4; 24,4; 28,4; 29,6; 45,6), além de uma amostra envolvida no derramamento de óleo que ocorreu no litoral do Nordeste em 2019 fornecida pelo IBAMA, usando a cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC-TOFMS) e espectrometria de massas de alta resolução (Orbitrap-HRMS) para avaliação de biomarcadores geoquímicos.¹

Resultados e Discussão

As amostras foram preparadas utilizando cromatografia líquida, fornecendo frações de saturados (média de 51,52% para óleos leves; 45,21% para intermediários; e 42,83% para pesados), aromáticos (média de 10,12% para óleos leves; 14,51% para intermediários; e 20,74% para pesados) e compostos polares (média de 2,03% para óleos leves; 31,17% para intermediários; e 27,90% para pesados).

Os hidrocarbonetos cíclicos e ramificados foram isolados na fração saturada usando aduto de ureia e analisados por GC×GC-TOFMS. A razão *m/z* 191 permitiu a identificação de vários biomarcadores, incluindo hopanos, terpanos tricíclicos e gamacerano. Na amostra de derramamento de óleo do Nordeste, foram identificados 30 biomarcadores, incluindo aqueles com razão *m/z* de 183, como pristano (Pr) e fitano (Fi).

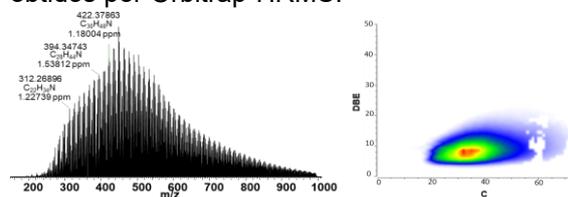
Figura 1. CIE de *m/z* 191 da amostra do IBAMA obtido por GC×GC-TOFMS.



Foi possível calcular os parâmetros geoquímicos a partir da semiquantificação dos biomarcadores. As XVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química -Regional Rio de Janeiro (XVIIERSBQ-Rio)

principais razões geoquímicas estudadas até agora, e que permitem uma maior diferenciação das amostras, foram as razões: Pr/Fi>1; Pr/nC17= >1 e Fi/nC18<1, que são indicativos de biodegradação. As razões entre os isômeros R e S dos hopanos H31, H32 e H33 correspondem a ambientes salinos, marinhos, evaporíticos ou carbonáticos. Para o tratamento estatístico dos dados foi utilizada a Análise de Componentes Principais (PCA) para associar os parâmetros geoquímicos às características físico-químicas das amostras. Além disso, as amostras de petróleo bruto foram analisadas por ESI(±)-Orbitrap-HRMS para identificar as substâncias polares contendo os heteroátomos N, S e O, e as espécies identificadas mais abundantes corresponderam às classes N, N2, O, O2, O3, NO2, NS, NOS e OS. Para o ESI(+), a abundância relativa para a classe N foi de 92,9% no óleo leve; 84,2% a 86,0% nos intermediários; e 88,8% a 90,0% nos pesados.

Figura 2. Espectro de massas e gráfico de DBE obtidos por Orbitrap-HRMS.



Na análise por ESI(+), o gráfico de distribuição de DBE em função do número de carbono para classe N mostrou uma faixa de substâncias variando de C₁₂ a C₅₈ e maior abundância de compostos para DBE= 8-10 em óleos leves; faixa de C₁₂ a C₆₇ e DBE= 6-10 em óleos intermediários; e faixa de C₁₂ a C₅₉ e o DBE= 6-9 em óleos pesados.

Conclusões

As técnicas analíticas avançadas utilizadas de forma complementar permitiram a caracterização completa das amostras de óleo. O GC×GC-TOFMS permitiu a identificação e semiquantificação de biomarcadores, enquanto o Orbitrap-HRMS detectou cerca de 26 mil analitos em cada amostra. A partir dos dados, observou-se que a amostra do IBAMA se encontra com características próximas à de petróleo pesado.

Agradecimentos

PRH 20.1, Finep, ANP, CAPES, CNPq e IBAMA.

¹ Vanini, G. et al. *Fuel* **2020**, 282, 118790

² Wang, Z. et al. *Environmental Forensics* **2006**, 7, 105-146.

³ Blumer, M. L.; Sass, J. *Science* **1972**, 176, 1120-1222.