



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA TEMPORAL DE ÓLEOS DO DERRAMAMENTO DE
2019 NO LITORAL DE PERNAMBUCO

ISABELLE FARIAS SILVA DE LIMA

RECIFE

2023

ISABELLE FARIAS SILVA DE LIMA

AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA TEMPORAL DE ÓLEOS DO DERRAMAMENTO DE
2019 NO LITORAL DE PERNAMBUCO

Monografia apresentada como pré-requisito de conclusão do Curso de Licenciatura Plena em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, tendo como orientador o Professor Dr. Jandyson Machado Santos.

RECIFE

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L732Isabe
lle Farias
Silva de
Lima
Lima, Isabelle Farias Silva de Lima
AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA TEMPORAL DE ÓLEOS DO DERRAMAMENTO DE 2019 NO LITORAL DE
PERNAMBUCO / Isabelle Farias Silva de Lima Lima. - 2023.
54 f. : il.

Orientador: Jandyson Machado .
Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química,
Recife, 2023.

1. derramamento de óleo. 2. biomarcadores. 3. geoquímica orgânica. 4. GC-MS. 5. FT-MS. I. , Jandyson Machado,
orient. II. Título

CDD 540

AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA TEMPORAL DE ÓLEOS DO DERRAMAMENTO DE
2019 NO LITORAL DE PERNAMBUCO

Monografia apresentada como pré-requisito de conclusão do Curso de Licenciatura
Plena em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

APROVADO EM 19/09/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jandyson Machado Santos (DQ/UFRPE)

Orientador

Dra. Lidiane Macedo Alves de Lima (DQ/UFRPE)

Primeiro(a) Examinador(a)

Dra. Nattany Tayany Gomes de Paula (DQF/UFPE)

Segundo(a) Examinador(a)

RECIFE

2023

RESUMO

Em agosto de 2019 foi identificado um derramamento de óleo no litoral do Brasil, que atingiu majoritariamente o Nordeste do país. Devido a extensão territorial que o óleo atingiu, foi considerado o maior acidente envolvendo a indústria do petróleo do país e o que mais impactou ambientalmente regiões costeiras tropicais. Diante disso, buscando compreender a problemática voltada aos impactos gerados por derramamentos de óleo no meio ambiente de forma temporal, essa pesquisa objetivou avaliar as possíveis transformações químicas ao qual o material oleoso ficou exposto em diferentes ambientes. Assim, duas amostras intituladas de "óleo" (SO – coleta em setembro/2019) e "aquática" (SA – coleta em janeiro/2021) foram coletadas na praia de Enseada dos Corais, onde ambas permaneceram naturalmente em contato apenas com o ambiente aquático em diferentes períodos. Uma terceira amostra intitulada de "terrestre" (ST – coleta em abril/2021) foi coletada na praia de Itapuama/PE, onde permaneceu em contato natural com o ambiente terrestre desde Agosto de 2019 num aterro, por cerca de um ano e meio após o derramamento, sendo descoberta devido à erosão por fortes chuvas. As três amostras foram submetidas a um processo de extração sólido-líquido com diclorometano. Em seguida, foram realizadas análises por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS), com a fonte de ionização Impacto por Elétrons (EI) nos modos Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM) e Monitoramento Seletivo de Íons (SIM) para identificação dos biomarcadores apolares. As análises por Espectrometria de Massas de ultra-alta resolução por Transformada de Fourier (FT-MS) foram realizadas utilizando as fontes de ionização Electrospray (ESI±) e Fotoionização à Pressão Atmosférica (APPI+) para identificação dos compostos polares. Os resultados obtidos permitiram a atribuição de vinte e três diferentes compostos biomarcadores do petróleo, para cada uma das três amostras, das classes dos terpanos (m/z 191) e esteranos regulares (m/z 217). O cálculo das razões diagnósticas comprovou a recalcitrância desses biomarcadores frente aos processos de intemperismo natural, pois não foram observadas variações significativas. Para as amostras SA e ST, a classe dos *n*-alcanos foram as mais suscetíveis aos efeitos da evaporação e biodegradação, quando comparadas com a amostra SO. Assim, foi identificado que os compostos que sofreram biodegradação foram convertidos em compostos oxigenados polares, aumentando, assim, a abundância das classes oxigenadas (O₂, O₃ e O₄) identificadas por FT-MS. Portanto, conclui-se que as amostras SA e ST apresentam modificações químicas em suas composições em decorrência dos processos intempéricos naturais, principalmente para as classes dos *n*-alcanos e compostos polares, devido estas terem sido expostas a processos intempéricos nos ambientes aquático (SA) e terrestre (ST) aos quais estiveram expostas.

Palavras-chave: derramamento de óleo. biomarcadores. geoquímica orgânica. GC-MS. FT-MS.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, sem ele não teria sido possível enfrentar todos os obstáculos que surgiram no meio da caminhada, sempre extraindo as melhores das lições.

Em segundo lugar aos meus pais, por todo o incentivo, acolhimento e aporte financeiro para que a caminhada se tornasse menos árdua.

Em terceiro lugar ao meu orientador Jandyson Machado Santos, que me incluiu no seu Grupo de Pesquisa PEM (Petróleo, Energia e Espectrometria de Massas) e se transformou no maior pivô do meu amadurecimento acadêmico, me proporcionando oportunidades e experiências incríveis. Muito obrigada!

Em quarto lugar aos meus professores e professoras, pelas infinitas oportunidades de aprender mais sobre Química e da essência do que é ser um educador.

Em quinto lugar aos grandes amigos que fiz na Graduação. Eduarda Coutinho, Eduarda Tavares, Mirian Silva, Antonio Carlos, Almir Mendes, Matheus Melo, Ana Beatriz e Jonas França, a vida com vocês, sem dúvidas, é mais leve e divertida.

Em sexto lugar as minhas maiores confidentes. Aryane Silva, Quézia Azevedo, Fabíola Freire e Gleice Eli, o que seria de mim sem vocês?

Em sétimo lugar a FACEPE pelo fomento durante toda a pesquisa.

Gratidão!

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Código, localidade e data da coleta das três amostras de óleo bruto provenientes do litoral do estado de Pernambuco.....	28
Tabela 2. Vinte e três compostos biomarcadores do petróleo identificados para o conjunto das três amostras em estudo obtidos por GC-MS/MS, onde min: minutos; $m/z >191$: terpanos; $m/z >217$: esteranos; <i>estigmastano = 24-etil-colestano</i>	33
Tabela 3. Razões diagnósticas dos biomarcadores de petróleo identificados para as amostras SO, SA e ST por análises de GC-MS/MS no modo MRM.....	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estágios formativos de óleo e gás.....	13
Figura 2. Elementos químicos que compõem comumente o petróleo.....	14
Figura 3. Voluntário recolhendo óleo da praia.....	15
Figura 4. Representação dos terpanos tricíclicos (m/z 191) e tetracíclicos (m/z 191)....	17
Figura 5. Representação dos terpanos pentacíclicos (m/z 191) conhecidos como “hopanos”.....	18
Figura 6. Representação dos esteranos regulares (m/z 217).....	18
Figura 7. Representação dos isoprenóide acíclico (m/z 85) pristano (C ₁₉).....	18
Figura 8. Representação do <i>n</i> -alcano (m/z 85) R-pentadecano.....	19
Figura 9. Esquema de uma fonte de ionização EI.....	20
Figura 10 FT-MS do modelo MS Exactive Plus HCD com analisador do tipo Orbitrap..	21
Figura 11. Esquema de uma fonte de ionização ESI.....	23
Figura 12: Esquema de uma fonte de ionização APPI.....	24
Figura 13: Amostras de óleo coletadas contendo sedimentos arenosos e água do mar....	29
Figura 14. Mistura de óleo e solvente em banho ultrassônico.....	29
Figura 15. Filtração a vácuo para separação da fase sólida (areia) e líquida (óleo e solvente).....	30
Figura 16. Separação da mistura de óleo e solvente da água do mar em coluna de separação de vidro aberta.....	30
Figura 17. Razões diagnósticas dos biomarcadores de petróleo identificados para as amostras SO, SA e ST por análises GC-MS/MS no modo MRM.....	35
Figura 18. GC-MS/MS para m/z 191 relacionado à classe de terpanos para as amostras SO, SA e ST.....	37
Figura 19. GC-MS/MS para m/z 217 relacionado à classe de terpanos para as amostras SO, SA e ST.....	37
Figura 20. GC-MS/MS para m/z 85 relacionado à classe dos <i>n</i> -alcanos para as amostras SO, SA e ST.....	38
Figura 21. Biodegradação por microrganismos aeróbios.....	40
Figura 22. Distribuição de classe em termo de intensidade das três amostras de óleo utilizando a fonte de ionização ESI(-).....	42
Figura 23. Gráficos de DBE <i>versus</i> número de carbono das amostras SO, SA e ST de óleo no modo de ionização ESI(-) por FT-MS... ..	43

Figura 24. Distribuição de classes em termo de intensidade obtida através das amostras SO, SA e ST de óleo utilizando a fonte de ionização ESI(+)	44
Figura 25. Gráficos de DBE <i>versus</i> número de carbono das amostras SO, SA e ST de óleo no modo de ionização ESI(+) por FT-MS	46
Figura 26. Distribuição de classes em termo de intensidade obtida através das amostras SO, SA e ST de óleo utilizando a fonte de ionização APPI(+) por FT-MS	47
Figura 27. Gráficos de DBE <i>versus</i> número de carbono das amostras SO, SA e ST de óleo no modo de ionização APPI(+) por FT-MS	48

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
2.1 ORIGEM ABIOTÓGICA E BIOTÓGICA DO PETRÓLEO.....	12
2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO.....	14
2.3 IMPACTOS DO DERRAMAMENTO DO ÓLEO OCORRIDO EM 2019.....	15
2.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS)	16
2.6 ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-MS)	21
2.5.1 Ionização por <i>Electrospray</i> (ESI).....	22
2.5.2 Fotoionização à Pressão Atmosférica (APPI).....	24
2.5.3 Interpretação dos dados de FT-MS em Petroleômica.....	25
3 OBJETIVOS.....	27
3.1 OBJETIVO GERAL.....	27
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
4 METODOLOGIA.....	28
4.1 COLETA DE AMOSTRAS.....	28
4.2 PREPARO DE AMOSTRAS.....	28
4.3 ANÁLISES POR GC-MS/MS.....	30
4.4 ANÁLISES POR FT-MS/MS.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1 EI GC-MS/MS.....	32
5.2 ESI(-) FT-MS.....	40
5.2.1 Biodegradação terrestre.....	41
5.2.2 Biodegradação aquática.....	41
5.3 ESI(+) FT-MS.....	44
5.4 APPI(+) FT-MS.....	47
6 CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS.....	50
APÊNDICE.....	54

1 INTRODUÇÃO

Em 30 de agosto de 2019 foi identificado um derramamento de óleo no litoral do Brasil, que se alastrou por 4.334 quilômetros de extensão, englobando 11 estados do Nordeste e Sudeste, 120 municípios e 724 localidades (Pena *et al.*, 2020). Dado os graves danos ambientais que ocasionou, foi considerado como o maior acidente envolvendo derramamento de óleos da história do país. (Lourenço *et al.*, 2020). Vale frisar que esse não é o primeiro relato de contaminação por óleos e seus derivados no país, basta memorar os ocorridos em Cubatão/SP, no ano de 1984, e na Baía de Guanabara/RJ, em 2000 (Disner; Torres, 2020).

O óleo do derramamento na costa brasileira em 2019 apresentou aspecto de natureza sólida e densidade maior que a água do mar, o que indica modificações químicas em sua constituição de origem promovidas por intempéries como biodegradação, evaporação, dissolução, fotoxidação e emulsificação (Lourenço *et al.*, 2020). Esses fatores viabilizaram o seu transporte em águas subterrâneas por milhares de quilômetros ao longo da margem continental, induzido pelas rotas norte e sul do Brasil, após a bifurcação vigente no sul da Corrente Sul Equatorial (Carreira *et al.*, 2022). E é por esse motivo, que a hipótese desse conteúdo oleoso ainda se encontrar incrustado em sedimentos marinhos e costeiros rasos, ou até mesmo em estruturas rígidas, como recifes de corais, não pode ser descartada. Até os dias atuais, é comum eventos meteorológicos enérgicos emergirem o óleo de volta para a superfície, guiando-o em direção às praias litorâneas do Nordeste e Sudeste (Lourenço *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2021).

Quando o derramamento ocorreu, em que lugar exatamente ele teve início, qual é o país de origem do óleo, qual foi a quantidade de material oleoso liberada e, se ele advém de um evento isolado ou coletivo, são alguns dos questionamentos ainda sem respostas (Lourenço *et al.*, 2020). Embora ainda não tenha um culpado, relatórios oficiais indicam uma similaridade geoquímica envolvendo o óleo que chegou às praias brasileiras com óleos venezuelanos (Lourenço *et al.*, 2020; Soares *et al.*, 2020).

Por isso, torna-se importante a utilização de métodos analíticos eficientes para caracterização química de óleos e identificação das possíveis fontes de derramamento (Radovic *et al.*, 2014). Dentre essas técnicas, a Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC/MS, do termo em inglês *Gas Chromatography/Mass Spectrometry*) e Espectrometria de Massas por Transformada de Fourier (FT-MS, do termo em inglês, *Fourier Transform - Mass Spectrometry*), têm se destacado, devido à

alta sensibilidade, rapidez e eficácia na caracterização química de amostras provenientes de derramamentos de óleo.

Dado a problemática exposta, essa pesquisa se baseou no seguinte questionamento: **“a caracterização química de óleos provenientes do derramamento ocorrido em 2019 no litoral de Pernambuco seria capaz de revelar as transformações químicas temporais, enquanto o óleo esteve exposto a diferentes ambientes”?** Logo, a proposta deste trabalho é justificada pelo déficit de estudos sobre a temática na área e necessidades de análises químicas do óleo do derramamento, buscando entender os impactos deixados ao meio ambiente, para que, assim, futuros acidentes envolvendo contaminação de óleos e seus derivados no Brasil possam ser melhor entendidos por meio do conhecimento químico e protocolos de análises eficazes.

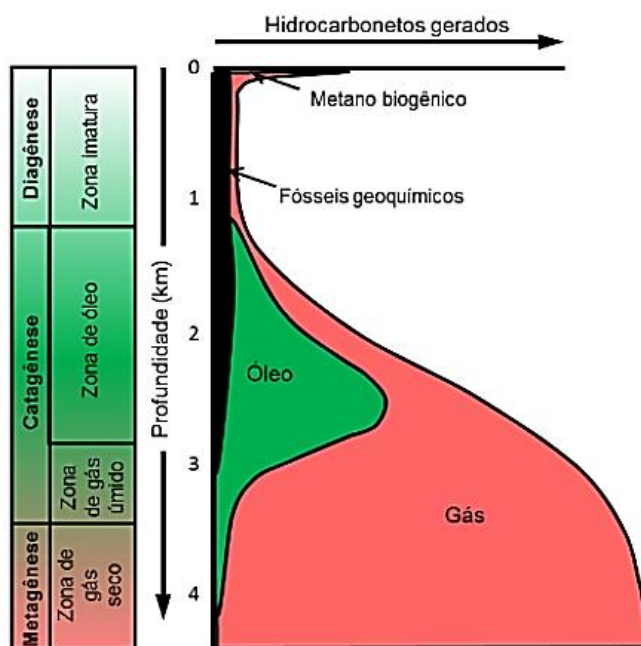
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ORIGEM DO PETRÓLEO

A origem do petróleo pode ser explicada através de duas teorias: abiogênica (inorgânica) e biogênica (orgânica). A abiogênica afirma que os hidrocarbonetos de alto peso molecular são formados numa reserva de metano localizada no manto da Terra, em condições adequadas de pressão e temperatura. Os hidrocarbonetos se deslocam através de falhas profundas até atingir a crosta terrestre, para que, assim, depósitos de petróleo e gás sejam formados, em qualquer tipo de rocha e posição estrutural. Logo, o petróleo não possuiria natureza fóssil, pois não adveio da deposição de nenhum tipo de organismo vivo (Carregosa, 2023).

Em contrapartida, a teoria biogênica afirma que o petróleo é oriundo da decomposição de matéria orgânica, isto é, moléculas de monômeros ou polímeros derivados direta ou indiretamente de organismos vivos, depositada em bacias sedimentares ao longo do tempo geológico, sendo processada em três etapas: diagênese, catagênese e metagênese, como representado na **Figura 1** (Vaz, 2011).

Figura 1. Estágios formativos de óleo e gás.



Fonte: Machado (2019).

Na diagênese, ocorre a degradação microbiana da biomassa, ou seja, os microrganismos aeróbicos e anaeróbicos nativos da camada superior do sedimento são responsáveis pela degradação bioquímica da matéria orgânica, sob temperaturas amenas e baixas pressões. Logo, as proteínas são convertidas em aminoácidos, carboidratos em açúcares, lipídios em glicerol e ácidos graxos e a lignina em fenóis e ácidos aromáticos. Essa dinâmica resulta na formação de gás metano, dióxido de carbono, água e alguns heteroátomos pesados. Os resíduos gerados perdem grupos funcionais e sofrem polimerização, propiciando uma condensação contínua e insolubilização da matéria orgânica. É aí que ocorre a conversão dos biopolímeros em geopolímeros, que estão incrustados nas rochas sedimentares (PGT, 2010).

É comum que alguns lipídios e hidrocarbonetos oriundos da matéria orgânica resistam à degradação microbiana e preservem suas composições e estruturas moleculares em rochas sedimentares, sendo denominados de biomarcadores do petróleo. No final da diagênese, o querogênio (fração insolúvel da matéria orgânica) e betume (fração solúvel da matéria orgânica) são formados. É interessante ressaltar ainda que o querogênio pode ser classificado em tipo I, II e III de acordo com razões elementares (hidrogênio/carbono e oxigênio/carbono), informações químicas e petrográficas (PGT, 2010).

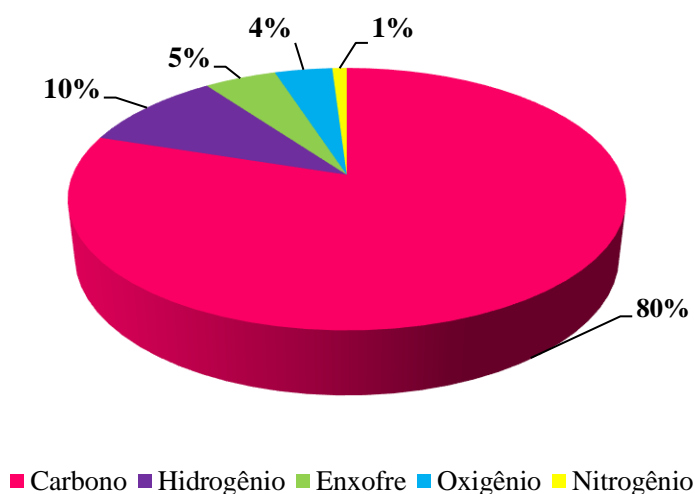
Na catagênese, os componentes do querogênio agora sofrem uma série de transformações químicas, como reações de isomerização, aromatização, quebra de ligações C-C e descarboxilação, para formação do petróleo e, posteriormente, gás metano. O soterramento é progressivo e a “janela de óleo” é criada, assim como a “zona de gás úmido”. Por fim, na metagênese há o craqueamento das moléculas orgânicas em hidrocarbonetos líquidos e gasosos, de baixíssimos pesos moleculares, até que finalmente seja atingido um estágio de resíduo carbonoso, é a “janela de gás”. Essa etapa ocorre sob temperaturas entre 150 °C e 200 °C e condições de soterramento ainda mais profundas. As moléculas são reduzidas ou convertidas em gás natural e, predominantemente, gás metano (Nascimento, 2019).

A teoria biogênica é a mais aceita atualmente (Vaz, 2011) devido aos fatores condicionantes para ocorrência de petróleo em bacias sedimentares, como a existência de rochas geradoras, reservatório e selante (ou capeadora) em condições favoráveis de migração entre elas. É importante frisar ainda que a ausência de qualquer um desses fatores impossibilita a formação de uma jazida de petróleo (PGT, 2010).

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO

O termo petróleo é originário do latim *petroleum*, que significa pedra (*petrus*) e óleo (*oleum*). Sendo conhecido também como óleo bruto, é uma mistura natural orgânica caracterizada por sua extraordinária complexidade química e diversidade molecular. De forma geral, em sua constituição há 70% de hidrocarbonetos saturados (parafínicos e naftênicos), 25% de hidrocarbonetos aromáticos (benzeno e fenantreno) e 5% de compostos polares (resinas e asfaltenos). Elementarmente, está representado na **Figura 2** que 80 a 90% é de carbono (C), 10 a 15% de hidrogênio (H), até 5% de enxofre (S), até 4% de oxigênio (O), até 2% de nitrogênio (N) e outros elementos em menores proporções, como níquel (Ni) e vanádio (V) (Vaz, 2011).

Figura 2. Elementos químicos que compõem genericamente o petróleo.



Fonte: VAZ (2011), adaptada.

Os compostos de hidrocarbonetos com heteroátomos (S, O, N) constituem até 15% do petróleo, os quais são classificados como a fração dos polares. Os compostos sulfurados são divididos em cinco classes: tióis, sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos e tiofenos (mais abundantes). A combinação com O ou N forma compostos das classes SO, NS, NOS, entre outros. Já os compostos nitrogenados são divididos em básicos (piridinas, alguns pirróis, azo, aminas primárias, N-alkuil-indóis e alkuil-aril-aminas) e não-básicos (indois, carbazóis, porfirinas e pirróis), sendo os carbazóis encontrados em maior abundância. Por fim, os compostos oxigenados são representados pelos ácidos

carboxílicos (ácidos naftênicos são os mais abundantes) e fenóis, que concedem a acidez e o odor, respectivamente, ao petróleo. Em junção com S e N formam compostos do tipo NO, SO, NO₂, entre outros (Vaz, 2011). Assim, de forma resumida, os compostos orgânicos polares podem ser listados como:

- **Compostos que contém S:** alquil-aril sulfetos, sulfetos cíclicos, alquil-ciclo sulfetos, tioindanos, alquil tiofenos, aril tióis, ciclo-alquil tióis, benzotiofenos, di-benzotiofenos, di-alquil sulfetos, dissulfetos e sulfóxidos, entre outros.
- **Compostos que contém N:** indol, carbazol, piridina, quinolina, alquil-aril-amina, acridina, anilina, quinolona, alquil carbazol, alquil nafteno carbazol , alquil benzo carbazol e alquil nafteno benzo carbazol, entre outros.
- **Compostos que contém O:** dibenzo furano, p-cresol e metil fluorenona, entre outros.

2.3 IMPACTOS DO DERRAMAMENTO DO ÓLEO OCORRIDO EM 2019

O derramamento de óleo ocorrido em 2019 afetou as esferas ambientais, sociais e econômicas do Brasil. Na esfera social, milhares de pessoas se voluntariaram para remoção do óleo dos mares, praias e mangues, de forma, majoritariamente, manual e sem os equipamentos de proteção individual (EPIs) necessários, como mostra a **Figura 3** (GZH, 2019). Como o petróleo é constituído de forma majoritária por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compostos orgânicos voláteis (VOCs), sulfeto de hidrogênio e alguns metais pesados, a inalação, absorção ou ingestão desses agentes químicos podem ser letal e gerar intoxicação aguda, grave ou crônica nos seres vivos (Pena *et al.*, 2020).

Figura 3. Voluntário recolhendo óleo da praia.



Fonte: GZH (2019).

De acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2019), o derramamento de óleo colocou em risco a saúde de 144 mil pescadores artesanais do Nordeste, Espírito Santo e Rio de Janeiro até o final de 2020. Logo, a debilidade protetiva do setor de saúde tornou-se clarividente, especialmente pela ausência de exames periódicos à população potencialmente envolvida, configurando, então, um estado de emergência em saúde pública (ENSP, 2020).

Os HPAs são carcinogênicos e podem modificar os sistemas imunológico e reprodutivo de mulheres e homens. Já os VOCs, com destaque para o benzeno, também são carcinogênicos e podem atingir os sistemas respiratório, digestório e urinário, mesmo em baixos níveis de exposição. Além disso, o sulfeto de hidrogênio pode prejudicar o sistema nervoso central, provocando sintomas como cefaleia aguda e crônica. E, os metais pesados podem ocasionar males como a neurotoxicidade (Pena *et al.*, 2020).

Na esfera econômica, o setor mais atingido foi o pesqueiro. Através de uma pesquisa realizada com 35 pescadores, 6 atravessadores e 10 vendedores de peixe, entre os meses de outubro e novembro de 2020, constatou-se que os preços dos peixes nativos de mar aberto e cultivados caíram cerca de 60% e 50%, respectivamente, em regiões litorâneas de Pernambuco, como São José da Coroa Grande, Tamandaré, Rio Formoso, Olinda e Recife, no estado de Pernambuco. Com isso, os pescados se restringiam à própria alimentação familiar dos pescadores (Ramalho, 2019).

Analisando os danos causados à esfera ambiental logo após o início do derramamento, em 06 de novembro de 2019, o IBAMA publicou um boletim informando que 127 animais (aves, mamíferos marinhos, tartarugas marinhas e outros) haviam sido encontrados com vestígios de óleo em Alagoas, Bahia, Ceará, Maranhão, Pernambuco, Piauí, Rio Grande do Norte e Sergipe. Dentre eles, 32 permaneceram vivos e 95 vieram a óbito (IBAMA, 2019). Por se tratar de um derramamento ainda recente em escala ambiental, os estudos presentes na literatura ainda são insuficientes para estimar os impactos realmente causados em ambientes aquáticos e terrestres aos organismos vivos (Araújo, Ramalho, Melo, 2020).

2.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS)

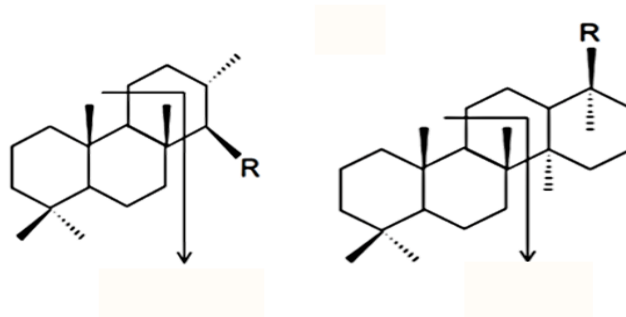
A Cromatografia Gasosa (GC, do termo em inglês *Gas Chromatography*) é uma técnica de separação de misturas voláteis e termicamente estáveis. Os componentes de

uma mistura em análise são separados em função dos seus tempos de retenção no interior de uma coluna, com o auxílio de um gás de arraste. No acoplamento de GC com a Espectrometria de Massas (MS, do termo em inglês *Mass Spectrometry*) se tem a técnica de GC-MS, que tem sido utilizada para caracterizar amostras reais de derramamentos de óleo e seus derivados dos principais estudos espalhados ao redor do mundo (Santos *et al.*, 2023; Lima *et al.*, 2023).

A GC-MS é uma ferramenta extremamente eficaz para a separação, identificação da razão massa-carga (m/z), quantificação, obtenção de espectros distintos e cromatogramas dos íons referentes aos compostos presentes em misturas naturais complexas, muito utilizada para identificação dos biomarcadores clássicos do petróleo (Sparkman *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2006; Borisov *et al.*, 2019).

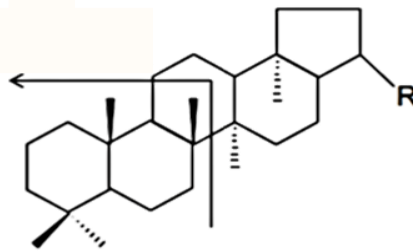
Uma imensa variedade de biomarcadores de petróleo pode ser utilizados em uma investigação forense de derramamento de óleo, como os biomarcadores das classes dos terpanos (**Figura 4**), hopanos (**Figura 5**), esteranos regulares (**Figura 6**), isoprenóides acíclicos (**Figura 7**) e *n*-alcanos (**Figura 8**), que são reconhecidos como compostos eficazes para identificar a fonte específica de derramamento de óleo (Kwon *et al.*, 2015).

Figura 4. Representação dos terpanos tricíclicos (m/z 191) e tetracíclicos (m/z 191).



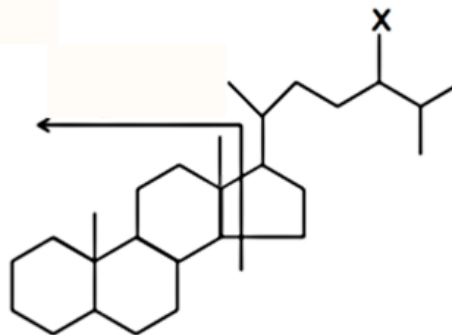
Fonte: Santos (2013).

Figura 5. Representação dos terpanos pentacíclicos (m/z 191) conhecidos como “hopanos”.



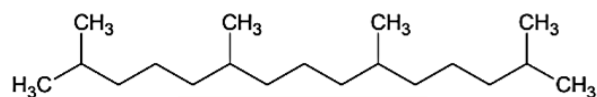
Fonte: Santos (2013).

Figura 6. Representação dos esteranos regulares (m/z 217).



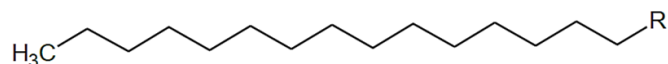
Fonte: Santos (2013).

Figura 7. Representação do isoprenóide acíclico pristano (C_{19}).



Fonte: Santos (2013).

Figura 8. Representação do *n*-alcano R-pentadecano.



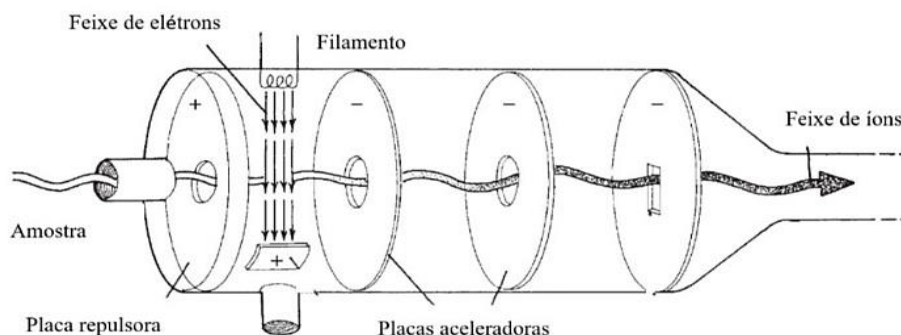
Fonte: Santos (2013).

Os estudos por GC-MS são baseados na abordagem de *fingerprinting* químico, onde se faz a identificação de biomarcadores do petróleo, que são em sua maioria moléculas de hidrocarbonetos, e são usados para definir a identidade de um óleo derramado (Aeppli *et al.*, 2014). E então, a utilização desses compostos biomarcadores de petróleo para estudos ambiental forense é considerado uma extensão da área de geoquímica do petróleo (Peters *et al.*, 2005).

A forma iônica dos compostos na análise pode ser obtida, dentre outras fontes, pelo uso da fonte de ionização de Impacto por Elétrons (EI, do termo em inglês *Electron Impact*), como mostra a **Figura 9**, ocasionando a formação de íons radicalares. O uso de espectrômetros de massas do tipo Triplo Quadrupolo (QqQ, do termo em inglês *Triple Quadrupole*), para análises sequenciais (GC-MS/MS) permite uma seleção prévia dos íons alvo em um primeiro analisador quadrupolo, seguida por fragmentação em cela de colisão e detecção da massa dos íons de interesse no último analisador quadrupolo. A técnica é amplamente utilizada para análise quantitativa e qualitativa da exploração dos constituintes químicos apolares do petróleo e investigação forense de fontes de derramamento, com foco nos hidrocarbonetos biomarcadores (Borisov *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2006).

A fonte de ionização EI interage com moléculas orgânicas apolares, como os HPAs. Então, o analito em fase gasosa colide com um feixe de elétrons, que é gerado por um filamento aquecido (70 eV), originando um íon cátion radicalar ($M + e^- \rightarrow M^{\cdot+} + 2e^-$) pela retirada de um elétron. Os íons passam por placas aceleradoras (ddp 1-10 kV) formando um feixe uniforme, até que são fragmentados pela alta energia de ionização que receberam (~60 eV) (Gross, 2017).

Figura 9. Esquema de uma fonte de ionização EI.



Fonte: Pavia (2015).

Em análises de petróleo via GC-MS/MS o modo de aquisição de Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM, do termo em inglês *Multiple Reaction Monitoring*) promove alta sensibilidade à técnica, proporcionando o monitoramento de múltiplas reações simultaneamente, o que permite a realização de análises precisas de muitos íons com diferentes razões m/z para uma mesma amostra. Conseqüentemente, o uso do MRM provoca eliminação de interferências de picos cromatográficos, melhorando a relação sinal-ruído. Assim, o modo MRM se destaca em análises de misturas químicas complexas, como petróleos, quando comparado a outros métodos de monitoramento de íons, como o Monitoramento Seletivo de Íons (SIM, do termo em inglês *Selective Ion Monitoring*), permitindo o monitoramento específico de várias espécies iônicas a partir das transições de suas m/z (Bustillos, 2020).

Diante das vantagens, a técnica de GC-MS/MS com aquisição no modo MRM tem sido empregada com sucesso para o estudo e caracterização de amostras de óleo bruto, para identificação dos biomarcadores do petróleo pertencentes às classes dos terpanos e esteranos, de forma a se obter uma maior confiabilidade nos resultados (Prata, 2016).

O estudo realizado por Han, John e Clement (2020) sobre a compreensão do desempenho dos modos de aquisição MRM, SIM e Varredura Total de Íons (SCAN, do termo em inglês *Full Scan*) na quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras de petróleo, evidencia a eficácia no uso do método MRM com relação aos outros modos de aquisição para tal finalidade (HAN *et al.*, 2020).

2.5 ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-MS)

A ampliação do conhecimento científico em estudos visando à investigação do impacto e consequências de derramamentos de óleo requer a extensão de técnicas analíticas avançadas. Pois, as ferramentas clássicas de análise ambiental do petróleo têm utilizado majoritariamente o uso de GC/MS, embora muitos compostos do óleo bruto e seus derivados não sejam separados pela cromatografia ou sejam se quer passíveis de análises por esta técnica devido à alta volatilidade (Mckenna *et al.*, 2013).

Então, outra vertente pertencente à MS é denominada de petroleômica, que faz uso das técnicas de FT-MS, como a FT-Orbitrap MS (do termo em inglês, *Fourier Transform Orbitrap Mass Spectrometry*) (**Figura 10** e **11**) e a FT-ICR MS (do termo em inglês, *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*), para caracterização a nível molecular de amostras provenientes de derramamentos de óleo em termos da identificação de compostos polares (Corilo *et al.*, 2010).

Figura 10. FT-MS do modelo MS Exactive Plus HCD com analisador do tipo Orbitrap.



Fonte: Centro de Laboratórios de Química Multiusuários.

A FT-MS fornece dados de altíssima resolução e exatidão em análises de amostras químicas complexas, visando a determinação de fórmulas moleculares, a partir da compreensão e identificação das composições elementares ($C_cH_hN_nO_oS_s$) de milhares de compostos, permitindo finalmente a caracterização direta de óleos sem métodos de pré-separação (Corilo *et al.*, 2010).

O uso extensivo das técnicas de FT-MS em óleos brutos e seus derivados implica em variados focos de pesquisas dentro da petroleômica. Por exemplo, a composição química de cortes de destilação foi estudada baseada na caracterização dos compostos polares ácidos por FT-ICR MS, com fonte de ionização por *Electrospray* (ESI) (Stanford *et al.*, 2006). Além disso, seis cortes de destilação (260-310, 310-360, 360-410, 410-460, 460-510 e 510-560 °C) de óleos *offshore* também foram caracterizados (Pakarinen *et al.*, 2007). A composição dos compostos polares de óleos brutos obtidas por FT-MS tem sido mostrada para correlações com níveis de biodegradação (Vaz *et al.*, 2013) e acidez (Mapolelo *et al.*, 2011) de óleos de diferentes bacias sedimentares.

A potencialidade mostrada pelas técnicas de altíssima resolução e exatidão em MS na caracterização de óleos brutos e seus derivados (Cho *et al.*, 2015) vêm sendo recorrentemente aplicadas em estudos envolvendo derramamentos de óleo na literatura, provavelmente por se tratar de técnicas analíticas mais recentes (Ávila *et al.*, 2012).

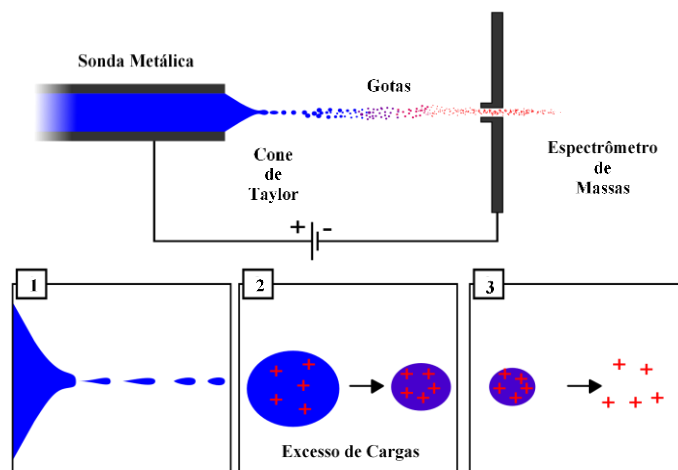
McKenna *et al.* (2013) realizou o estudo do maior derramamento de óleo da história dos EUA, ocorrido em 2010, obtendo uma correlação a nível molecular de milhares de componentes obtidos por análises via FT-MS da fonte de óleo geradora com uma amostra de óleo coletada na praia de Louisiana/EUA. Logo, as técnicas de FT-MS se mostram como alternativas promissoras para estudos geoquímicos envolvendo derramamentos de óleo (McKenna *et al.*, 2013).

2.5.1 Ionização por *Electrospray* (ESI)

No século XX, o uso do ESI era restrito à análise de proteínas, mas não tardou para ganhar empregabilidade na inspeção de outros polímeros e biopolímeros, além de pequenas moléculas polares. Aparentemente, essa fonte de íons seria capaz de propiciar uma alta sensibilidade e um fácil emparelhamento com a cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), μ HPLC e eletroforese capilar (Hoffmann; Stroobant, 2007).

O ESI, representado na **Figura 11**, é produzido após o tubo que transporta o líquido que se deseja analisar ser conectado a um eletrodo na forma de uma sonda metálica. Entre a sonda metálica e a entrada do espectrômetro de massas, ou seja, o contra eletrodo, é estabelecido um alto potencial elétrico, de 2 a 6 kV. O resultado é um *spray* de gotículas eletricamente carregadas se deslocando do tubo de saída de elétrons até o orifício de entrada do espectrômetro de massas (Hoffmann; Stroobant, 2007).

Figura 11. Esquema de uma fonte de ionização ESI.



Fonte: Wikimedia Commons (2015).

É interessante ressaltar que nesse tipo de ionização ESI, alguns parâmetros, como o fluxo de gás auxiliar, a composição da fase líquida e o potencial utilizado na fonte de íons ESI devem ser ajustados por um analista antes do processo começar. Caso isso não ocorra, o spray corre o risco de não permanecer estável e a determinação estará totalmente comprometida. (Hoffmann; Stroobant, 2007) (Chemical Lab, 2007).

Ainda durante a eletrólise que ocorre entre os eletrodos, o chamado “cone de Taylor” é formado na ponta da sonda por onde o líquido que se deseja analisar sai, contendo um excessivo número de cargas. É desse cone que são injetadas as gotículas carregadas que compõem o *spray*. Se o potencial da sonda for positivo, as gotículas injetadas apresentarão caráter positivo e íons carregados positivamente serão formados. Já se o potencial da sonda for negativo, íons carregados negativamente serão formados. As gotículas carregadas e secas são direcionadas ao espectrômetro de massas para passar por um orifício e adentrarem numa zona de pressão reduzida. A ionização por ESI funciona em pressão atmosférica e o que justifica a redução da pressão é uma bomba de vácuo, ligada por meio de um tubo ao espectrômetro de massas, responsável por remover as espécies neutras provenientes da secagem do *spray* (Chemical Lab, 2007).

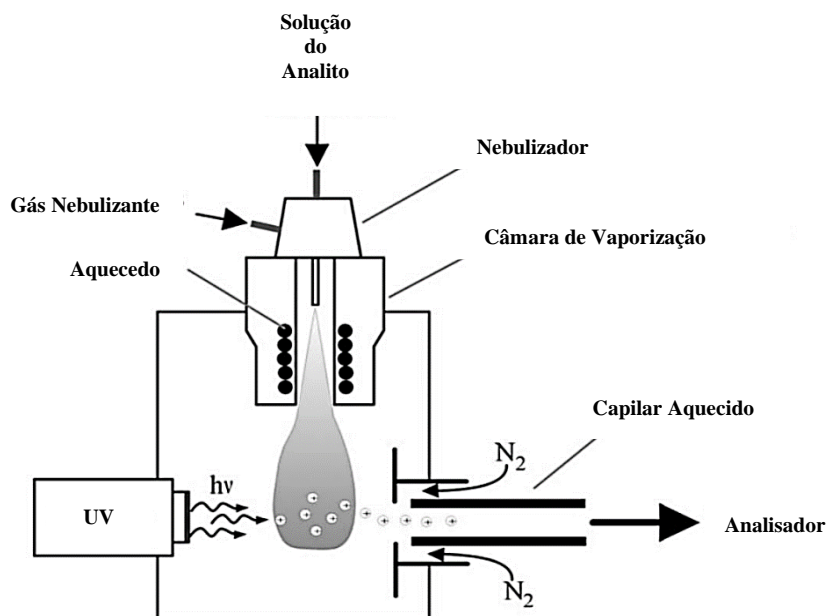
É na secagem do *spray* que os íons em fase gasosa são formados, pois as gotículas carregadas têm o tamanho reduzido até colapsar, produzindo gotículas cada vez menores e um conseqüente acúmulo de cargas, até que os íons das espécies químicas de interesse sejam formados. Normalmente, esses íons são constituídos pelas espécies químicas de

interesse somadas ou subtraídas de um ou múltiplos prótons (Chemical Lab, 2007). Portanto, a característica mais importante do ESI é a capacidade de produzir íons carregados, resultantes do processo eletroquímico e do posterior acúmulo de cargas nas gotículas, a partir de moléculas grandes (Hoffmann; Stroobant, 2007).

2.5.2 Fotoionização à Pressão Atmosférica (APPI)

A fotoionização à pressão atmosférica, abreviada como APPI (do termo em inglês - *Atmospheric Pressure Photoionization*), tem como função ionizar moléculas em fase gasosa, dentre elas, uma fração não ionizável por ESI, ou seja, referente a moléculas de menor polaridade. Basicamente, a amostra em solução é vaporizada por um nebulizador aquecido como mostra a **Figura 12**. Após a vaporização, os analitos interagem com os fótons, que são emitidos por uma lâmpada. Por conseguinte, esses fótons induzem uma série de reações em fase gasosa nas moléculas da amostra ionizando-as diretamente (HOFFMANN; STROOBANT, 2007).

Figura 12: Esquema de uma fonte de ionização APPI.



Fonte: Hoffmann e Stroobant (2007), adaptado.

As lâmpadas UV comumente empregadas fornecem fótons com mais energia do que os potenciais de ionização dos analitos e menos do que o gás atmosférico (oxigênio, nitrogênio etc.) e os solventes (água, metanol, acetonitrila etc.) manuseados. Isso permite que os íons dos analitos sejam produzidos de maneira seletiva sem ionizar o solvente, reduzindo consideravelmente o ruído de fundo. Por isso, a lâmpada de descarga Krypton é a mais eficiente, pois emite fótons entre 10,0 e 10,6 eV e a maioria dos analitos possuem energia de ionização entre 7 e 10 eV (Hoffmann; Stroobant, 2007).

No entanto, a ionização direta do analito é julgada por possuir uma baixa eficiência de ionização. Isso acontece ligeiramente porque o solvente pode absorver fótons produzindo uma fotoexcitação sem ionização. Logo, o número de fótons disponíveis é reduzido para a ionização direta da amostra. Em consequência, a ionização usando moléculas de um solvente como “dopante”, permite um aumento na eficiência da ionização de 10 a 100 vezes. Isso corrobora com o fato de que o processo é iniciado pela fotoionização do dopante. Obviamente, o dopante tem que ser fotoionizável e capaz de atuar como intermediário para ionizar as moléculas da amostra. Os dopantes mais utilizados são o tolueno e a acetona (Hoffmann; Stroobant, 2007).

2.5.3 Interpretação dos Dados de FT-MS em Petroleômica

Em uma análise de um óleo bruto ou derivado por FT-MS, para cada composição elementar associada a uma fórmula molecular identificada, existe uma massa exata associada. As técnicas de FT-MS são responsáveis por determinar a massa exata de compostos com uma alta exatidão, pois minimizam o erro de massa, que é dado em ppm (partes por milhão). É através delas que o petróleo pode ser caracterizado em nível molecular, o que permite a obtenção de diversas informações para os compostos identificados nas análises. Dentre as informações geradas em uma análise por FT-MS estão: fórmula molecular, classe heteroatômica (de acordo com os heteroátomos presentes nos compostos: N, O, S, SO etc.), equivalente de dupla ligação (DBE), número de carbonos, massa exata, erro de massa, entre outras informações (Marshall; Rodgers, 2008).

Mais especificamente, o termo DBE remete ao somatório do número de anéis e duplas ligações que envolvem o carbono, isso porque cada anel ou dupla ligação resulta numa perda de dois átomos de hidrogênio (Lozano *et al.*, 2020).

$$DBE = C - \frac{h}{2} - \frac{n}{2} + 1 \quad (1)$$

Onde "c" é o número de carbonos, "h" é o número de hidrogênios e "n" é o número de nitrogênios presentes na fórmula molecular (1).

2 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as transformações químicas temporais de amostras de óleos do derramamento ocorrido em 2019 no litoral de Pernambuco visando uma melhor compreensão dos processos intempéricos associados a exposição em diferentes ambientes, utilizando análises por GC-MS e FT-MS.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar amostras de óleo provenientes do derramamento ocorrido em 2019 em diferentes praias do estado de Pernambuco;
- Realizar o preparo de amostras por extração sólido-líquido dos óleos coletados;
- Realizar a caracterização geoquímica das amostras empregando GC-MS, ESI(±) FT-MS e APPI(+) FT-MS;
- Realizar o processamento dos dados obtidos com foco nos biomarcadores apolares e compostos polares do petróleo;
- Avaliar de forma temporal as transformações químicas e razões diagnósticas do material oleoso, identificando a suscetibilidade do sistema ambiental frente a contaminações proveniente do derramamento.

3 METODOLOGIA

4.1 COLETA DE AMOSTRAS

No presente trabalho, foram estudadas três amostras de óleo, coletadas entre setembro de 2019 e abril de 2021, em duas praias do município de Cabo de Santo Agostinho no estado de Pernambuco, como descrito na **Tabela 1**. As amostras “óleo” (SO, do termo em inglês *Sample Oil*) e “aquática” (SA, do termo em inglês *Sample Aquatic*) foram coletadas na praia de Enseada dos Corais e durante a maior parte do tempo em que estiveram expostas ao derramamento permaneceram em contato apenas com a água do mar. A amostra “terrestre” (ST, do termo em inglês *Sample Terrestrial*) foi coletada na praia de Itapuama e, além de manter contato com a água do mar durante o período inicial do derramamento, manteve contato também com o solo, onde permaneceu enterrada por cerca de um ano e meio até ser descoberta devido à erosão do local provocada por fortes chuvas. As coletas dos óleos foram realizadas com uma espátula metálica e a mistura contendo óleo, água e areia foi armazenada em frascos de vidro, que foram enviados posteriormente para o laboratório e armazenada sob refrigeração.

Tabela 1. Código, localidade e data da coleta das três amostras de óleo bruto provenientes do litoral do estado de Pernambuco.

Código da Amostra	Local de Coleta	Coordenadas	Data de Coleta
Amostra Óleo (SO)	Enseada dos Corais Beach	8°18'56" S 34°56'51" W	09/09/2019
Amostra Aquática (SA)	Enseada dos Corais Beach	8°30'87.4" S 34°94'55.2 W	19/01/2021
Amostra Terrestre (ST)	Itapuama Beach	8°17'55.1" S 34°57'11.6 W	16/04/2021

Fonte: A autora (2023).

4.2 PREPARO DE AMOSTRAS

As amostras foram coletadas nas margens das praias e por isso continham sedimentos arenosos e água do mar (**Figura 13**). Como consequência, foram submetidas a um processo de extração sólido-líquido. Na primeira etapa do processo foi realizada a dissolução do óleo por meio da mistura de 3 gramas do material coletado e 30 mL do

solvente diclorometano (1:10, *m/v*). A mistura foi submetida a extração em banho ultrassom, da marca Unique, por 5 minutos para auxiliar na dissolução do óleo (**Figura 14**) e em seguida submetida a uma filtração a vácuo para separação da areia (**Figura 15**). Em sequência, a mistura líquida imiscível, contendo na fase inferior o óleo dissolvido em diclorometano e na fase superior a água do mar, foi separada com o auxílio de uma coluna de separação de vidro aberta, para melhor visualização das duas fases, tendo em vista a quantidade mínima de água presente na mistura (**Figura 16**).

Figura 13: Amostras de óleo coletada contendo sedimento arenoso e água do mar.



Fonte: A autora (2023).

Figura 14. Mistura de óleo e solvente em banho ultrassônico.



Fonte: A autora (2023).

Figura 15. Filtração a vácuo para separação da fase sólida (areia) e líquida (óleo e solvente).



Fonte: A autora (2023).

Figura 16. Separação da mistura de óleo e solvente da água do mar em coluna de separação de vidro aberta.



Fonte: A autora (2023).

4.3 ANÁLISES POR GC-MS/MS

As amostras foram diluídas em *n*-hexano a uma concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. A análise de voláteis e semivoláteis foi realizada em um GC-MS/MS modelo TQ8040, da

Shimadzu Corporation, produzido no Japão, com um analisador QqQ e fonte de ionização EI a 70 eV. As amostras foram analisadas nos modos MRM e SIM. Para a análise por MRM, foram monitoradas as transições em m/z referentes aos íons característicos das classes dos biomarcadores: terpanos tricíclicos e tetracíclicos, terpanos pentacíclicos, esteranos regulares, 4-metil-esterano e diasteranos. As condições de análise para os parâmetros cromatográficos foram: coluna capilar SH-RTX-5SilMS com 30,0 m x 0,25 mm x 0,25 mm de dimensões, temperatura do forno 70 °C até 325 °C (3 °C/min), temperatura do injetor 300 °C, modo de operação split, gás de arraste Hélio (99,995% de pureza), fluxo do gás de arraste 14 mL/min (61,3 Kpa), temperatura da interface 290 °C, volume de injeção 1 µL e tempo de análise de 85,0 minutos.

4.4 ANÁLISES POR FT-MS

As amostras foram diluídas em tolueno e metanol (3:1, v/v) com concentrações de 0,1 mg.mL⁻¹. Quando necessário foram adicionados aditivos para melhorar a eficiência de ionização, como ácido fórmico ou hidróxido de amônio, durante o preparo da mistura de solventes. Para evitar a introdução de contaminantes, não foram utilizados materiais plásticos na manipulação das amostras e solventes. As análises por FT-MS foram realizadas em um FT-Orbitrap MS modelo Exactive HCD Plus Orbitrap, da Thermo Scientific, produzido na Alemanha, utilizando as fontes de ionização ESI(±) e APPI(+), onde as soluções das amostras foram injetadas diretamente com o auxílio de uma bomba de seringa auxiliar. A ESI(±) FT-MS operou com as seguintes condições: voltagem no capilar variando entre 2,5 e 4,0 kV, lentes do tubo + e - 160 V e temperatura do capilar 280 °C. Por APPI(+) FT-MS foram utilizadas as temperatura de vaporização 350 °C, temperatura do capilar 275 °C; lentes do tubo +75 V e uma lâmpada de Kr para a fotoionização. A aquisição de dados foi realizada utilizando o software Xcalibur 2.0 em um intervalo entre m/z 100-1500. A identificação dos íons foi realizada pelo software PetroMS (CORILO *et al.*, 2010), onde é considerado uma correspondência entre o valor de m/z experimental e o valor de m/z teórico da biblioteca presente quando o erro de massa é <3 ppm. Então, os dados foram apresentados na forma de fórmulas moleculares como CcHhNnOoSs (c=1-100, h=1-1000, n=1-3, o=1-5 e s=1-3).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises por GC-MS/MS e FT-MS foram realizadas com o intuito de revelar as modificações químicas promovidas pelos processos de intemperismo natural, que as três amostras de óleo sofreram ao longo do tempo nos diferentes ambientes: aquático e terrestre, que serão descritas a seguir.

5.1 EI GC-MS/MS

Os perfis cromatográficos obtidos por GC-MS/MS no modo de aquisição MRM, permitiram a atribuição de vinte e três diferentes compostos biomarcadores do petróleo, que foram calculados a partir da integração das áreas dos picos cromatográficos referentes a cada biomarcador. Foram atribuídos 10 compostos biomarcadores da classe dos terpanos (m/z 191) e 13 da classe dos esteranos regulares (m/z 217), que estão sumarizados na **Tabela 2**, para cada uma das três amostras estudadas.

Tabela 2. Vinte e três compostos biomarcadores do petróleo identificados para o conjunto das três amostras em estudo obtidos por GC-MS/MS no modo MRM.

Transição m/z	Composto Biomarcador	Sigla	Fórmula Molecular	Tempo de Retenção (min)
370>191	<i>18α(H)-22,29,30-trisnorhopano</i>	Ts	C ₂₇ H ₄₆	63,053
	<i>17α(H)-22,29,30-trisnorhopano</i>	Tm	C ₂₇ H ₄₆	64,007
398>191	<i>17α(H),21β(H)-30-norhopano</i>	C₂₉Hop	C ₂₉ H ₅₀	66,163
	<i>17β(H),21α(H)-30-norhopano</i>	C_{29βα}Mor	C ₂₉ H ₅₀	66,899
412>191	<i>17α(H),21β(H)-hopano</i>	C₃₀Hop	C ₃₀ H ₅₂	68,667
	<i>Gamacerano</i>	Gam	C ₃₀ H ₅₂	71,381
	<i>18α(H)-oleanane + 18β(H)-oleanane</i>	OL	C ₃₀ H ₅₂	68.304
426>191	<i>17α(H),21β(H)-homohopano (22S)</i>	C_{31αβ}S	C ₃₁ H ₅₄	70,743
	<i>17α(H),21β(H)-homohopano (22R)</i>	C_{31αβ}R	C ₃₁ H ₅₄	70,989
372>217	<i>13β(H),17α(H)-diacolestano (20S)</i>	C₂₇DiaS	C ₂₇ H ₄₈	58,072
	<i>5α(H),14α(H),17α(H)- colestano (20S)</i>	C_{27ααα}S	C ₂₇ H ₄₈	61,637
	<i>5α(H),14β(H),17β(H)-colestano (20R)</i>	C_{27αββ}R	C ₂₇ H ₄₈	61,833
	<i>5α(H),14β(H),17β(H)-colestano (20S)</i>	C_{27αββ}S	C ₂₇ H ₄₈	62,079
	<i>5α(H),14α(H),17α(H)- colestano (20R)</i>	C_{27ααα}R	C ₂₇ H ₄₈	62,500
386>217	<i>5α(H),14α(H),17α(H)- ergostano(20S)</i>	C_{28ααα}S	C ₂₈ H ₅₀	63,872
	<i>5α(H),14β(H),17β(H)- ergostano(20R)</i>	C_{28αββ}R	C ₂₈ H ₅₀	64,068
	<i>5α(H),14β(H),17β(H)- ergostano (20S)</i>	C_{28αββ}S	C ₂₈ H ₅₀	64,325
	<i>5α(H),14α(H),17α(H)- ergostano (20R)</i>	C_{28ααα}R	C ₂₈ H ₅₀	64,873
400>217	<i>5α(H),14α(H),17α(H)- estigmastano (20S)</i>	C_{29ααα}S	C ₂₉ H ₅₂	65,556
	<i>5α(H),14β(H),17β(H)- estigmastano (20R)</i>	C_{29αββ}R	C ₂₉ H ₅₂	65,910
	<i>5α(H),14β(H),17β(H)- estigmastano (20S)</i>	C_{29αββ}S	C ₂₉ H ₅₂	66,110
	<i>5α(H),14α(H),17α(H)- estigmastano (20R)</i>	C_{29ααα}R	C ₂₉ H ₅₂	66,761

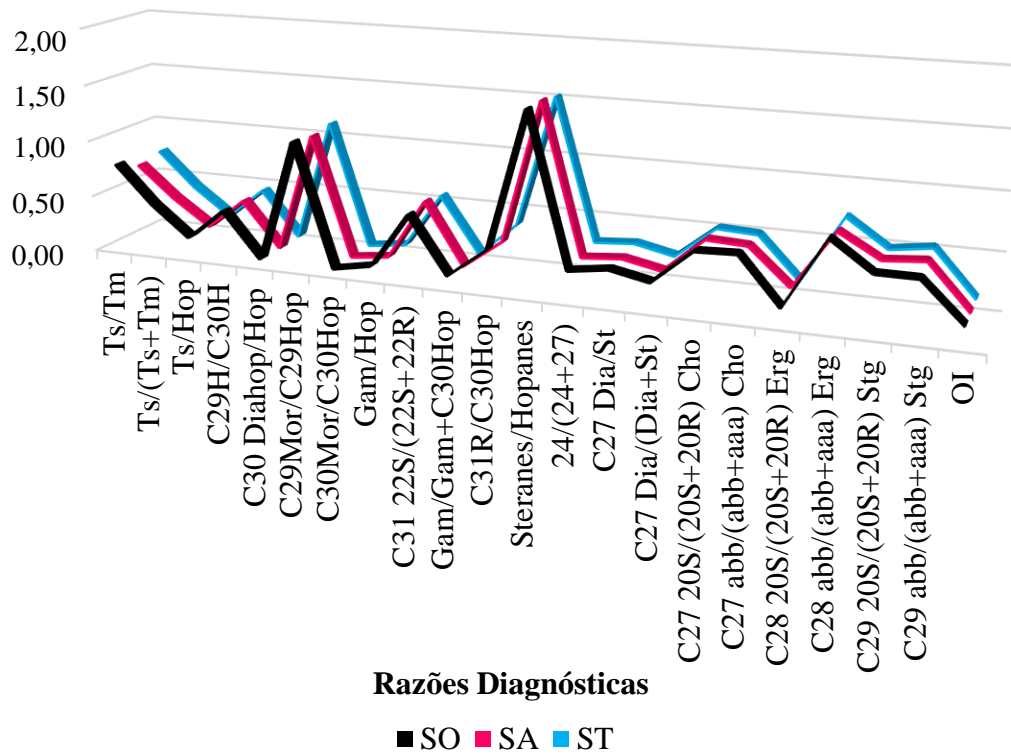
Fonte: A autora (2023).

Com isso, foi possível o cálculo de vinte e duas razões diagnósticas, cujos resultados obtidos são apresentados na **Figura 17** e na **Tabela 3**. Essas razões são

responsáveis pela identificação de parâmetros relacionados às semelhanças entre os óleos, fornecendo informações químicas e geoquímicas, como maturidade térmica e ambiente deposicional (Peters *et al.*, 2005). Analisando os resultados obtidos, é possível notar que os valores das razões diagnósticas são similares quando comparadas as três amostras, pois as linhas do gráfico formam um perfil que se sobrepõe, com pequenas variações. Sendo factível, então, que as razões diagnósticas não se alteraram à medida que os óleos sofreram processos de intemperismo natural temporal, como biodegradação e fotoxidação, ainda que expostos aos ambientes aquático e terrestre, e, por isso, são seguras ao serem utilizadas como valores de referência para estudos geoquímicos em desastres ambientais envolvendo a cadeia do petróleo. Ainda, essas constâncias apresentadas comprovam que as três amostras são similares entre si e são oriundas do mesmo evento de derramamento ocorrido em 2019.

A impressão digital química de um óleo tende a se concentrar em compostos considerados recalcitrantes aos efeitos da degradação microbiana em escalas de tempo ambientais, como os biomarcadores do petróleo pertencentes às classes dos terpanos tricíclicos (m/z 191) e esteranos (m/z 217) (Hoffmann; Stroobant, 2007). As **Figuras 18** e **19** mostram os perfis cromatográficos de GC-MS/MS no modo SIM para essas duas classes, respectivamente

Figura 17. Razões diagnósticas dos biomarcadores de petróleo identificados para as amostras SO, SA e ST por análises de GC-MS/MS no modo MRM.



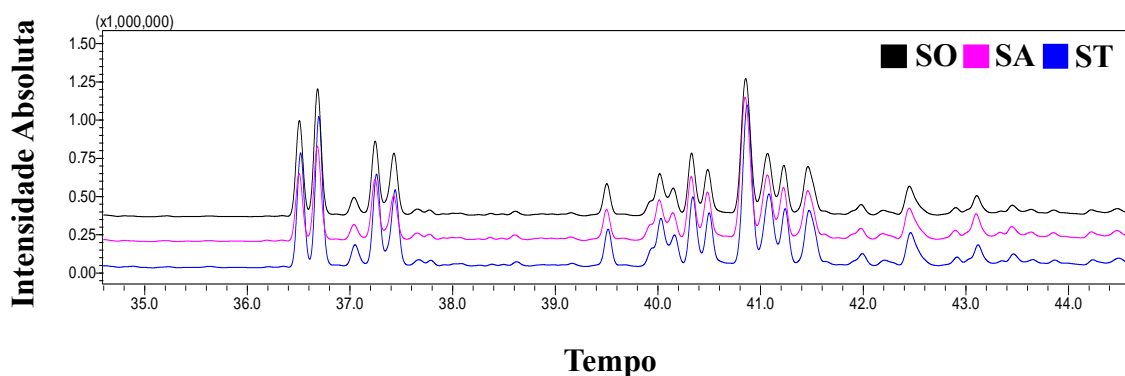
Fonte: A autora (2023).

Tabela 3. Razões diagnósticas dos biomarcadores de petróleo identificados para as amostras SO, SA e ST por análises de GC-MS/MS no modo MRM.

Razões Diagnósticas	SO	SA	ST
<i>Ts/Tm</i>	0,78	0,69	0,73
<i>Ts/(Ts+Tm)</i>	0,44	0,41	0,42
<i>Ts/Hop</i>	0,17	0,18	0,18
<i>C29H/C30H</i>	0,45	0,45	0,45
<i>C30 Diahop/Hop</i>	0,05	0,05	0,06
<i>C29Mor/C29Hop</i>	1,76	1,70	0,96
<i>C30Mor/C30Hop</i>	0,04	0,04	0,05
<i>Gam/Hop</i>	0,10	0,08	0,17
<i>C31 22S/(22S+22R)</i>	0,59	0,61	0,56
<i>Gam/Gam+C30Hop</i>	0,09	0,07	0,14
<i>C31R/C30Hop</i>	0,35	0,32	0,40
<i>Esteranos/Hopanos</i>	1,57	1,57	1,78
<i>24/(24+27)</i>	0,25	0,26	0,20
<i>C27 Dia/St</i>	0,30	0,29	0,25
<i>C27 Dia/(Dia+St)</i>	0,23	0,23	0,20
<i>C27 20S/(20S+20R) Co</i>	0,53	0,53	0,52
<i>C27 abb/(abb+aaa) Co</i>	0,54	0,51	0,55
<i>C28 20S/(20S+20R) Erg</i>	0,14	0,20	0,14
<i>C28 abb/(abb+aaa) Erg</i>	0,74	0,70	0,73
<i>C29 20S/(20S+20R) Etg</i>	0,50	0,50	0,49
<i>C29 abb/(abb+aaa) Etg</i>	0,50	0,53	0,54
<i>OI</i>	16%	15%	15%

Fonte: A autora (2023).

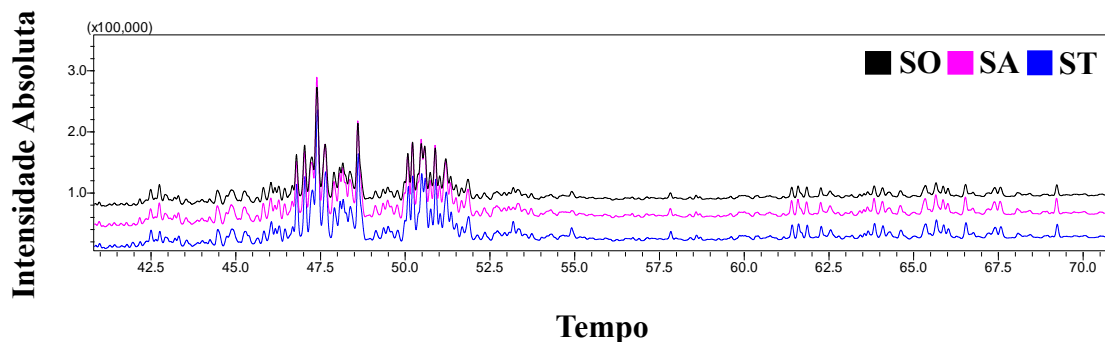
Figura 18. GC-MS/MS para m/z 191 relacionado à classe dos terpanos para as amostras SO, SA e ST.



Fonte: A autora (2023).

Analisando os perfis cromatográficos da classe dos terpanos da **Figura 18**, nota-se que houve uma tendência de diminuição na intensidade dos terpanos tricíclicos da amostra SA, na faixa de tempo compreendida entre 36 e 37 minutos, quando ambas são comparadas com a amostra SO. Essa tendência indica que a amostra SA sofreu modificação química devido aos processos de intemperismo natural à medida que ficou exposta ao derramamento. Já analisando as intensidades dos terpanos tetracíclicos e pentacíclicos, é perceptível a similaridade no perfil do GC-MS/MS para as três amostras.

Figura 19. GC-MS/MS para m/z 217 relacionado à classe dos esteranos para as amostras SO, SA e ST.

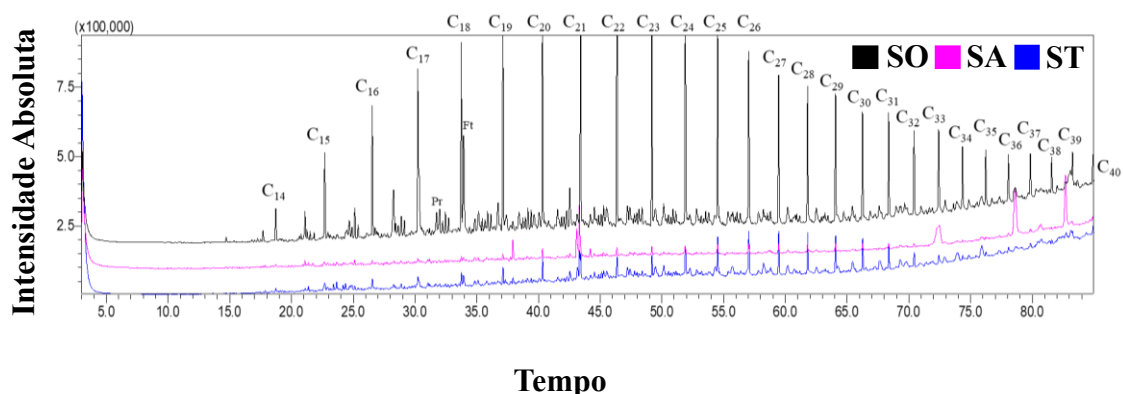


Fonte: A autora (2023).

Fazendo uma comparação entre os perfis cromatográficos, é perceptível que a presença e concentrações dos compostos da classe dos esteranos (**Figura 19**) em cada uma das três amostras são aparentemente similares. Ainda que as amostras SA e ST tenham sofrido transformações químicas ao longo do tempo em decorrência do ambiente em que estavam depositadas, os seus valores permaneceram praticamente inalterados, o que mostram que são compostos resistentes a processos intempéricos.

A evaporação é um dos processos de intemperismo natural que atua na impressão digital de um óleo derramado após se passarem algumas horas ou até mesmo dias do derramamento, atingindo principalmente a classe dos *n*-alcanos lineares (m/z 85), como é observado na **Figura 20**. Essas modificações químicas dependem da composição original do óleo e é afetada por fatores como espessura, formação de mousse, velocidade do vento, pressão de vapor dos constituintes individuais e temperatura ambiente da água e do ar. Além disso, a dissolução ocorre concomitantemente com a evaporação (Hoffmann; Stroobant, 2007).

Figura 20. GC-MS/MS para m/z 85 relacionado à classe dos *n*-alcanos para as amostras SO, SA e ST.



Fonte: A autora (2023).

Note ainda na **Figura 20**, que a amostra inicial do derramamento SO, apresentou ausência dos *n*-alcanos lineares de C_1 até C_{13} , e isso pode ser explicado através de duas hipóteses. A primeira delas é que, por possuírem pontos de ebulição abaixo de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou pressões de vapor acima de $0,1\text{ mm Hg}$, evaporam dentro de um período de 24 horas da superfície do óleo derramado (Hoffmann; Stroobant, 2007). A segunda hipótese revela

que por se tratar de um óleo bruto pesado, é normal que a amostra apresente determinada escassez ou ausência de hidrocarbonetos voláteis em virtude de sua formação ou refino, sendo menor o efeito da evaporação e/ou biodegradação (Hoffmann; Stroobant, 2007).

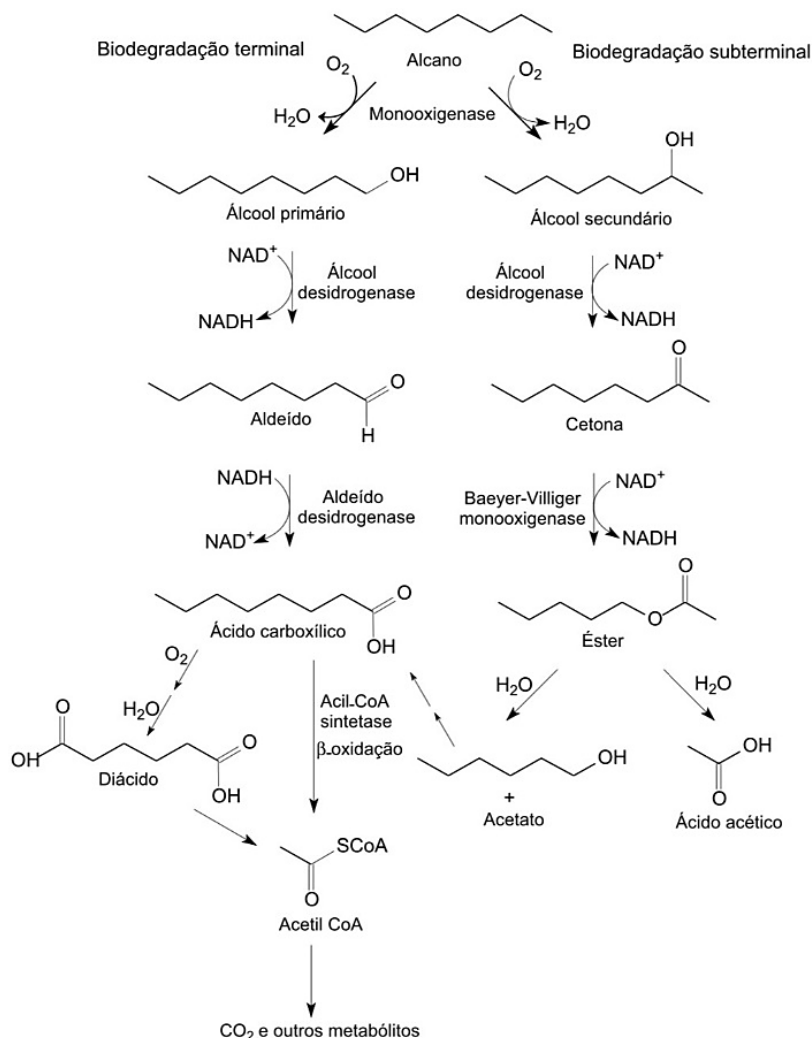
As amostras SA e ST coletadas em 2021 e que estavam sujeitas ao contato com diferentes ambientes, aquático e terrestre, respectivamente, sofreram uma diminuição gradativa da concentração de *n*-alcanos de C₁₄ até C₄₀ quando comparadas com a amostra SO coletada em 2019. Essa contínua perda de *n*-alcanos pode ser justificada agora pelo processo intempérico de biodegradação (Hoffmann; Stroobant, 2007). Pois, os seus efeitos em um óleo não ocorrem a curto prazo, por isso só foram visíveis após cerca de um ano e meio do derramamento. Assim como a evaporação ou a dissolução, a biodegradação depende da natureza do óleo derramado e das condições do derramamento (Hoffmann; Stroobant, 2007).

A microbiota nativa é responsável por degradar simultaneamente diferentes classes de hidrocarbonetos, mas em taxas distintas, que estão vigentes em óleos brutos ou refinados derramados em águas abertas, sedimentos ou solos. A começar pelos *n*-alcanos de C₁₀ até C₂₂, seguidos dos isoalcanos e *n*-alcanos de peso molecular mais alto (Hoffmann; Stroobant, 2007). Logo, as amostras SA e ST ficaram expostas aos ambientes aquático e terrestre, respectivamente, por um período compreendido entre 2019 e 2021, minimamente suficiente para se observar o fenômeno de biodegradação nessas amostras.

Os microrganismos envolvidos na biodegradação dos *n*-alcanos podem ser aeróbios (condições óxicas) e anaeróbios (condições anóxicas). A biodegradação por microrganismos aeróbios pode ocorrer através de dois mecanismos, como é representado na **Figura 21**. O primeiro deles ocorre na porção terminal de cadeias carbônicas longas (C₁₀ até C₂₄) e pode ter afetado as amostras SA e ST (Cruz; Marsaioli, 2012). No início, o *n*-alcano é oxidado pela enzima monooxigenase, formando um álcool primário. O álcool primário é oxidado pela enzima álcool desidrogenase, formando um aldeído, que é oxidado, posteriormente, pela enzima aldeído desidrogenase, formando, agora, um ácido carboxílico. O ácido carboxílico é utilizado, então, como substrato para acil-CoA sintetase, sendo biodegradado, logo em seguida, pelo processo de β -oxidação, liberando CO₂ e outros metabólitos para o meio (Cruz; Marsaioli, 2012). A segunda ocorre na porção subterminal de cadeias carbônicas pequenas (<C₁₀), onde o *n*-alcano também é oxidado pela enzima monooxigenase, formando, consecutivamente, um álcool secundário, cetona, éster, ácido acético e acetato, sendo este último novamente biodegradado pelo processo de β -oxidação, formando novamente CO₂ e outros

metabólitos. Já na biodegradação por microrganismos anaeróbios, o produto de cada etapa de oxidação se torna o substrato da próxima etapa, até que a matéria orgânica seja completamente degradada a biogás (Cruz; Marsaioli, 2012). Logo, pode-se afirmar que as modificações dos *n*-alcanos nas amostras estão associadas aos processos intempéricos de biodegradação aeróbicos.

Figura 21. Biodegradação de *n*-alcanos por microrganismos aeróbios.



Fonte: Cruz e Marsaioli (2012).

5.2 ESI(-) FT-MS

A **Figura 22** apresenta a distribuição de classes para as fórmulas moleculares identificadas por ESI(-) FT-MS, que foram: N₁, O₄S₁, O₂, O₁N₁, O₃, N₁S₁, O₂N₁, O₁, O₂S₁,

O₄S₂, O₄ e O₃S₁. A detecção da abundância de fórmulas moleculares oxigenadas se dá pela característica da fonte de íons utilizada, que ioniza os compostos polares ácidos do óleo, cujas estruturas apresentam longas cadeias e grupos contendo heteroátomos, como nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) (Lozano *et al.*, 2020; Marshall, 2008). É possível notar que as amostras SO e ST apresentaram intensidade similar para a classe O₁, que abrange provavelmente os compostos derivados de fenóis e alguns álcoois aromáticos. O aumento das classes oxigenadas (O₂, O₃ e O₄) é comum de ser identificada após processos de degradação microbiana ou modificações ambientais ocorridas por derramamentos de óleos reais (Vaz, 2013).

5.2.1 Biodegradação terrestre

A intensidade da classe O₂ é maior para amostra ST quando comparada com a amostra inicial do derramamento (SO), o que pode comprovar que o contato com o ambiente terrestre pode modificar quimicamente a constituição do óleo. A biodegradação de hidrocarbonetos para formação de compostos oxigenados ocorre apenas em estágios avançados de interação entre um óleo e o solo (Castiblanco, 2019). Os estudos realizados por Castiblanco (2019) demonstraram a mesma tendência de aumento da classe O₂ na fração polar do óleo bruto estudado em simulações de derramamentos em ambientes terrestres (solo e areia) em escala de laboratório.

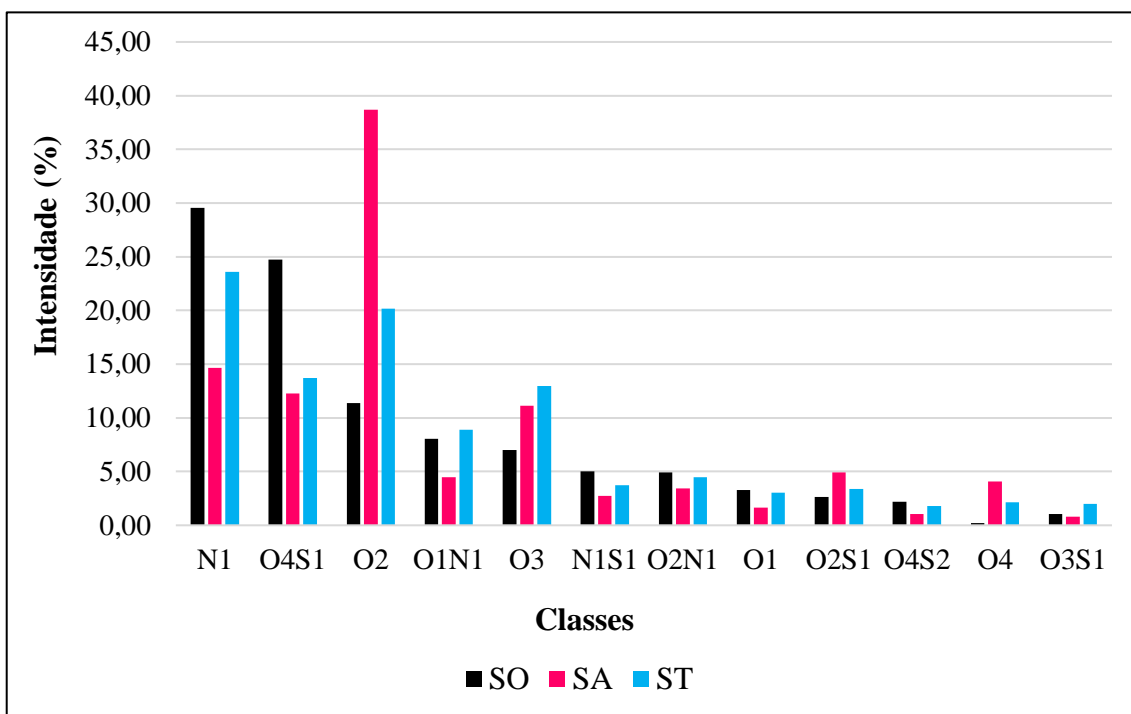
5.2.2 Biodegradação aquática

É possível verificar na **Figura 22** que o tempo de exposição da amostra SA frente ao ambiente aquático ocasionou um aumento drástico na intensidade da classe O₂, quando comparada com a amostra inicial do derramamento (SO), corroborando com os resultados obtidos por Carregosa (2019) em estudos envolvendo derramamento de óleo em ambientes aquáticos em escala laboratorial. Isso pode ser explicado pelos processos intempéricos de biodegradação e fotoxidação. A abundância da classe O₂ é maior em óleos brutos biodegradados do que naqueles não biodegradados, pois ela aumenta na fração polar do óleo à medida que o grau de biodegradação também se eleva. Essa tendência exhibe uma correlação direta com o conhecimento geoquímico que afirma transformar hidrocarbonetos em ácidos orgânicos através da biodegradação (Vaz, 2013).

O aumento da classe O₂ na amostra SA e ST, quando comparadas a SO, também pode ser explicada pela exposição do óleo à radiação solar, que resulta em reações de

fotooxigenação, que produzem uma variedade de compostos contendo oxigênio, incluindo peróxidos, aldeídos, cetonas, álcoois, carbonilas, sulfóxidos, epóxidos e ácidos graxos (Hoffmann; Stroobant, 2007).

Figura 22. Distribuição de classes em termo de intensidade obtida através das amostras SO, SA e ST de óleo utilizando a fonte de ionização ESI(-).



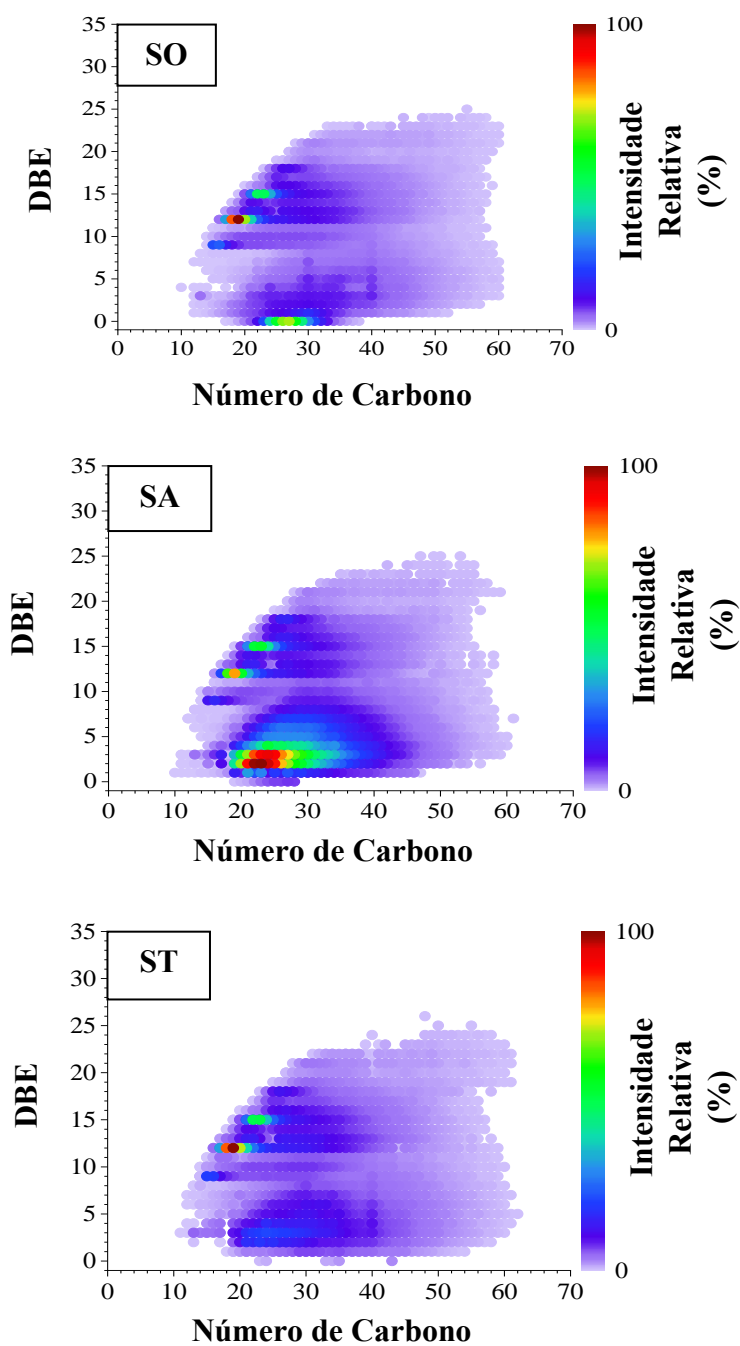
Fonte: A autora (2023).

A classe O₂ dos polares em óleos brutos podem estar associadas à presença de ácidos naftênicos, que são formados por ácidos carboxílicos com cadeias lineares e ramificadas, além de substituintes cíclicos. Eles são persistentes em matrizes aquosas, sendo extremamente tóxicos para os organismos aquáticos, e possuem a fórmula geral: C_nH_xO_y, onde “n” é o número de carbonos, “x” o número de hidrogênios e “y” o número de oxigênios (Standford, 2007).

Analisando os gráficos de DBE *versus* número de carbono da **Figura 23**, é perceptível o aumento da intensidade de fórmulas moleculares com DBE entre 1 e 5 e número de carbono entre C₂₀ e C₃₀, para a amostra SA. Considerando a classe O₂, os valores de DBE que podem ser utilizados para inferir a estrutura química dos ácidos naftênicos são: ácidos acíclicos (DBE = 1), monocíclicos (DBE = 2), bicíclicos (DBE = 3), tricíclicos (DBE = 4) e tetracíclicos (DBE = 5). Esses ácidos podem ser constituídos

por milhares de compostos diferentes, podendo existir ainda mais de um isômero para cada valor de DBE (Ávila *et al.*, 2012; Headley, 2004).

Figura 23. Gráficos de DBE *versus* número de carbono das amostras SO, SA e ST de óleo no modo de ionização ESI(-) por FT-MS.

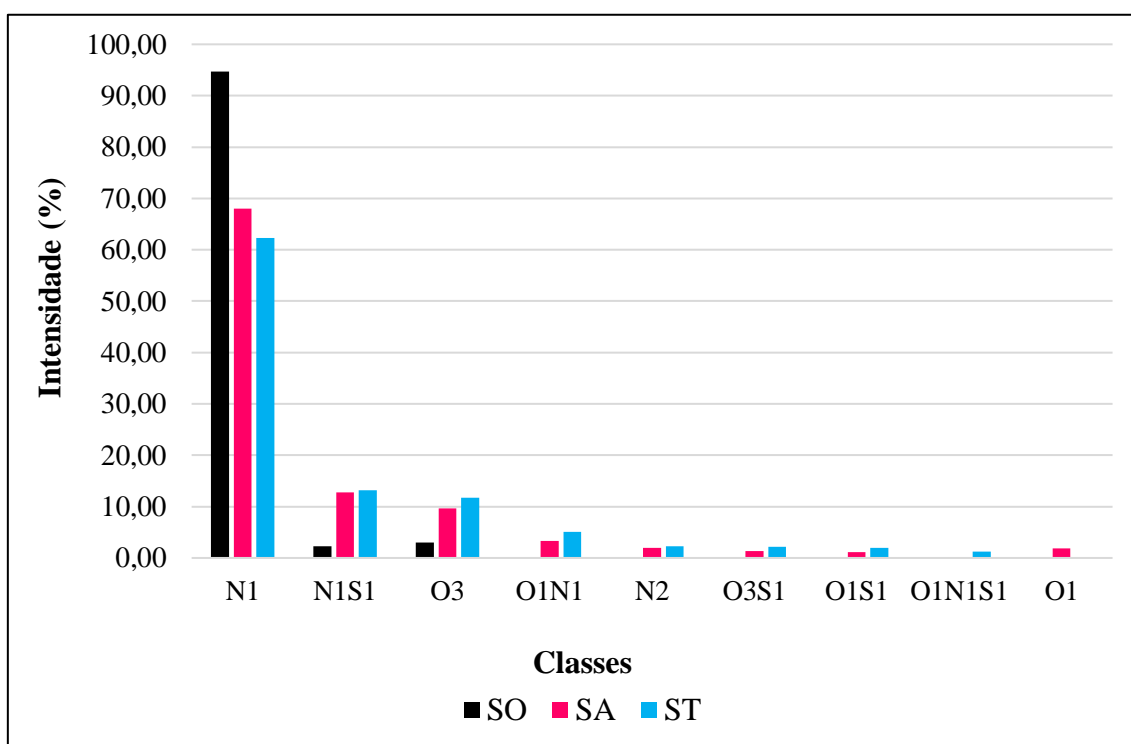


Fonte: A autora (2023).

5.3 ESI(+) FT-MS

A **Figura 24** apresenta a distribuição de classes para as fórmulas moleculares identificadas por ESI(+) FT-MS, que foram: N₁, N₁S₁, O₃, O₁N₁, N₂, O₃S₁, O₁S₁, O₁N₁S₁, O₁. A classe N₁, que pode englobar os compostos nitrogenados básicos como as piridinas, pirróis, aminas primárias, *n*-alquil-indóis e alquil-aril-aminas, apresentou uma elevada intensidade de fórmulas moleculares para amostra inicial do derramamento SO, seguida da amostra SA e ST, respectivamente. Todavia, leves tendências de aumento e diminuição na intensidade das demais classes puderam ser observadas no tempo em que ficaram expostas ao derramamento, sendo possível notar uma redução da classe N₁ na amostra ST, devido ao contato do óleo com o ambiente terrestre.

Figura 24: Distribuição de classes em termo de intensidade obtida através das amostras SO, SA e ST de óleo utilizando a fonte de ionização ESI(+).

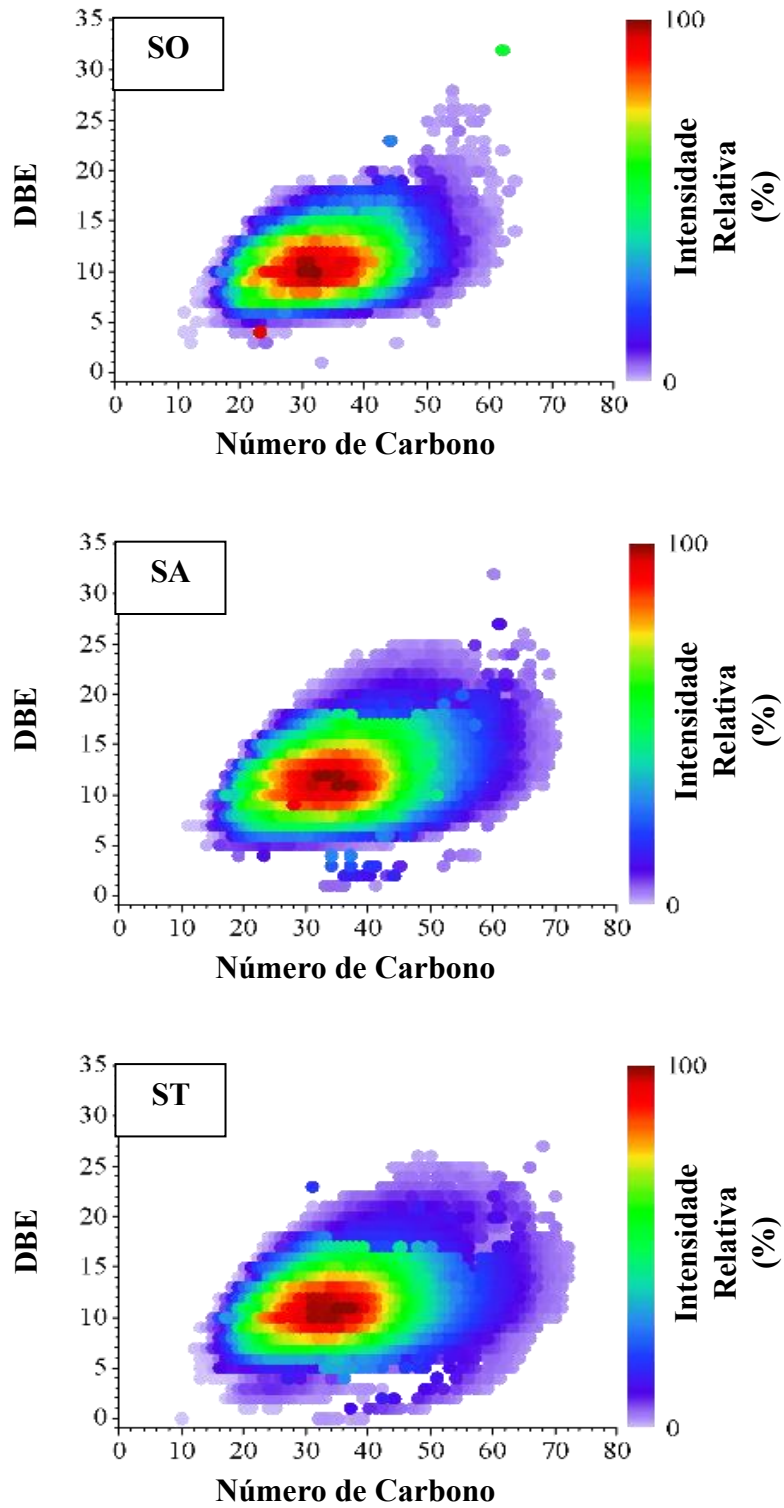


Fonte: A autora (2023).

A **Figura 25** traz os resultados da análise exploratória de DBE *versus* o número de carbono para as amostras SO, SA e ST. É observável que há uma tendência de aumento

da intensidade de fórmulas moleculares com DBE entre 5 e 15 e número de carbono entre C₂₀ e C₄₀, para as nove diferentes classes identificadas, mostrando que há uma diferença na distribuição dos compostos polares básicos nas amostras.

Figura 25: Gráficos de DBE *versus* número de carbono das amostras SO, SA e ST de óleo no modo de ionização ESI(+) por FT-MS.

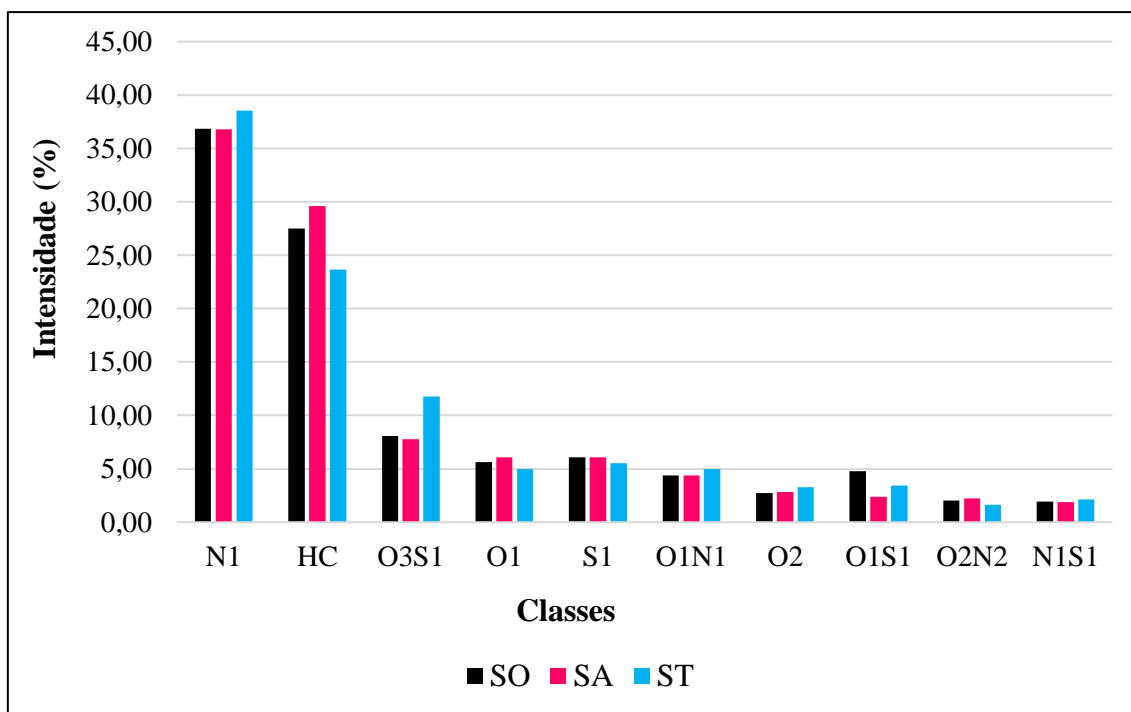


Fonte: A autora (2023).

5.4 APPI (+) FT-MS

A **Figura 26** apresenta a distribuição de classes para as fórmulas moleculares identificadas por APPI(+) FT-MS, que foram: N₁, HC, O₃S₁, O₁, S₁, O₁N₁, O₂, O₁S₁, O₂N₂ e N₁S₁. As classes N₁ e O₃S₁ apresentaram uma intensidade de fórmulas moleculares maior para amostra ST do que para as amostras SO e SA, que aparentemente possuíam intensidades de fórmulas moleculares similares. A classe HC apresentou uma intensidade de fórmulas moleculares maior para amostra SA do que para as amostras SO e ST. A amostra O₁S₁ apresentou uma intensidade de fórmulas moleculares maior para amostra SO do que para as amostras SA e ST. As demais classes apresentaram intensidades de fórmulas moleculares similares entre si, com leves tendências de aumento e diminuição, evidenciando, assim, modificações químicas em suas composições.

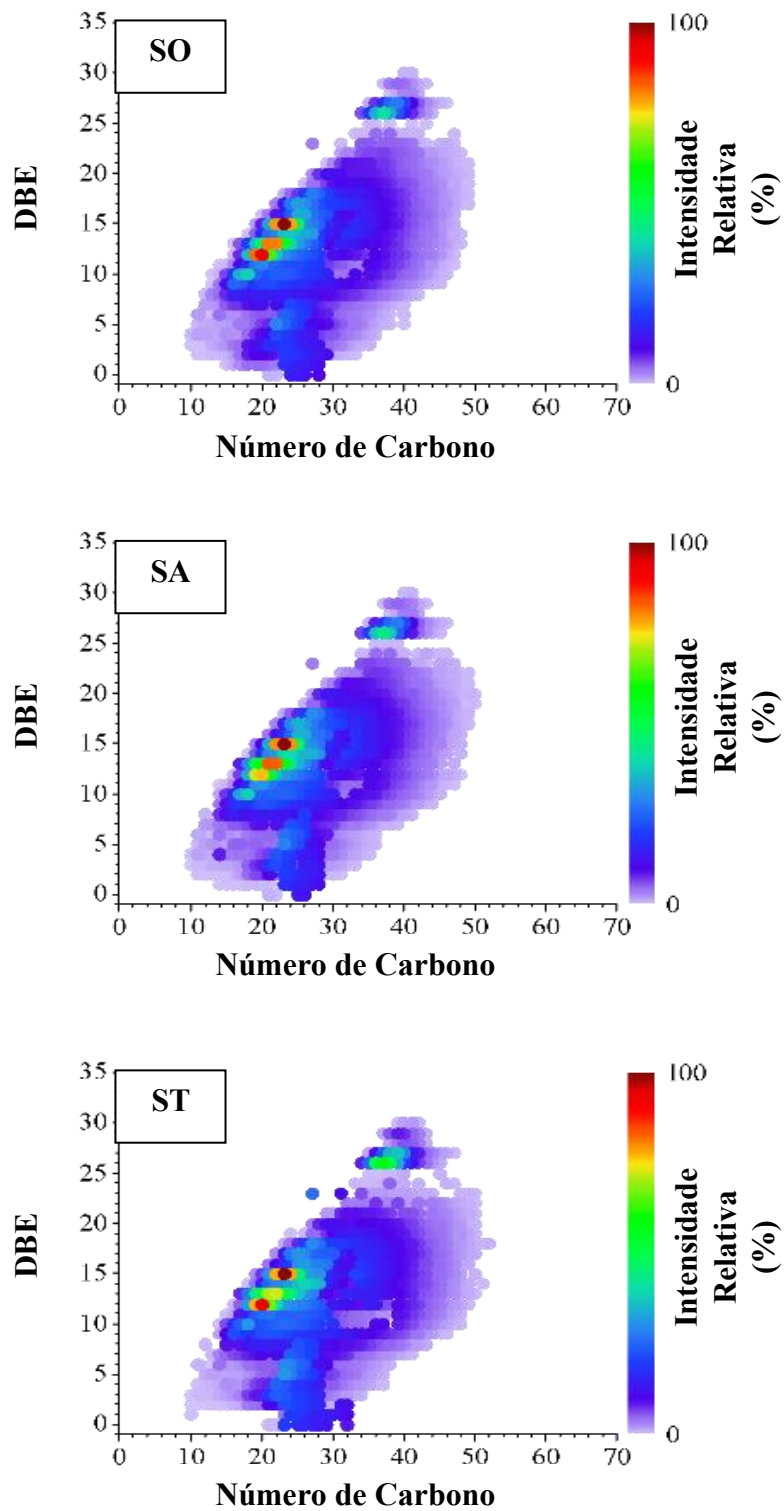
Figura 26: Distribuição de classes em termo de intensidade obtida através das amostras SO, SA e ST de óleo utilizando a fonte de ionização APPI(+).



Fonte: A autora (2023).

Para **Figura 27**, as dez diferentes classes das três amostras em estudo dispõem de um aumento da quantidade de classes com DBE entre 10 e 15 em fórmulas moleculares com número de carbono entre C₂₀ e C₃₀.

Figura 27: Gráficos de DBE *versus* número de carbono das amostras SO, SA e ST de óleo no modo de ionização APPI(+) por FT-MS.



Fonte: A autora (2023).

6 CONCLUSÃO

Nesse estudo foi possível investigar algumas transformações químicas de amostras de óleos do derramamento ocorrido em 2019 no litoral de Pernambuco em termos de processos intempéricos associados a exposição natural em diferentes ambientes, aquático e terrestre, utilizando análises por GC-MS/MS e FT-MS. Os dados mostraram que a composição clássica de biomarcadores apolares pertencentes às classes dos terpanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217) permitiu a confirmação da capacidade recalcitrante desses compostos, pois, os valores das razões diagnósticas desses compostos entre as diferentes amostras analisadas de forma temporal permaneceram similares. Logo, essas razões diagnósticas podem ser consideradas seguras para serem utilizadas em estudos geoquímicos de desastres ambientais envolvendo derramamentos de óleo, principalmente naqueles que buscam uma correlação de óleo derramado com sua potencial fonte. Ainda, foi identificado que os processos intempéricos, principalmente evaporação e biodegradação, atingem de forma mais efetiva a classe dos *n*-alcanos.

A investigação da composição química dos polares por ESI(-) FT-MS, mostrou que os compostos do óleo que sofreram degradação foram convertidos em compostos oxigenados, aumentando, assim, a abundância das classes O₂, O₃ e O₄, com destaque para a amostra SA, que apresentou a maior abundância da classe O₂, apontando para uma amostra de óleo bruto biodegradado e/ou que sofre exposição à radiação solar. As análises por ESI(+) e APPI(+) FT-MS apresentaram tendências de aumento e diminuição na intensidade de algumas classes moleculares, como N₁ e HC, respectivamente, para as amostras SO, SA e ST, o que evidencia, assim, modificações químicas em suas composições.

Com isso, a caracterização química por GC-MS/MS e FT-MS, utilizando diferentes fontes de ionização, permitiu a avaliação das transformações químicas sofridas pelas amostras SO, SA e ST no período compreendido entre 2019 e 2021, frente aos processos de intemperismo natural que envolve um derramamento de óleo. Além disso, corroborou também com a confirmação de que as três amostras são oriundas do mesmo evento de derramamento de óleo ocorrido em 2019 na costa de Pernambuco.

REFERÊNCIAS

- AEPPLI, C., R.K *et al.* Recalcitrância e degradação de biomarcadores de petróleo após intemperismo natural abiótico e biótico do óleo. Deepwater Horizon. **Ciência e Tecnologia Ambiental**, 48:6.726–6.734, 2014.
- ARAÚJO, M. E., RAMALHO, C. W. N. e MELO, P. W. Pescadores artesanais, consumidores e meio ambiente: consequências imediatas do vazamento de petróleo no Estado de Pernambuco, Nordeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública** [online]. 2020, v. 36, n. 1 [Acessado 5 Outubro 2023]. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/0102-311X00230319>>.
- Ávila B. M. F. *et al.* **Energy Fuels**, 26, 5069-5079, 2012.
- BOLETIM | FAUNAI | 06/11/2019. IBAMA. [Acessado 5 Outubro 2023]. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2019/manchasdeoleo/2019-11-06-ibama-manchasdeoleo-boletim-fauna.pdf>>.
- BORISOV, R. S.; KULIKOVA, L. N. e ZAIKIN, V. G. Espectrometria de Massa em Química do Petróleo (Petroleômica) (Revisão). **Química do Petróleo**, v. 10, pág. 1055–1076, 2019.
- Bustillos, O. V. A cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas – GC/MS. **Revista Analytica** [online]. 2020. Ed. 105. P. 28-30. [Acessado 5 Outubro 2023]. Disponível em: <<https://www.yumpu.com/pt/document/read/63165073/revista-analytica-ed-105>>.
- CARREGOSA, J. C. Avaliação da alteração molecular na composição química de petróleo nos estágios iniciais de contato com ambientes aquáticos. Dissertação (Mestrado em Química). Orientador: Alberto Wisniewski Junior. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019.
- CARREGOSA, J. C. Nova estratégia multicamada de aplicação da espectrometria de massas na química forense de petróleo. 2023. 166 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2023.
- CARREIRA, R. S. *et al.* O misterioso derramamento de óleo na costa nordeste do Brasil: rastreamento da água do mar offshore e a necessidade de melhores instalações para embarcações. **Pesquisa Oceânica e Costeira**, v. 70, 2022.

CASTIBLANCO, J. E. B. Avaliação das mudanças na composição molecular do petróleo bruto nas fases iniciais de contato com ambientes terrestres. 2019. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2019.

CHEMICAL LAB. HPLC-ESI-MS - Aula Espectrometria de Massas - Electrospray - Single Quadrupolo. CHEMICAL LAB. [Acessado 5 Agosto 2023]. Disponível em: <https://youtu.be/W5Hmty6kwfY>.

CHO, Y. et al. **Avaliações de Espectrometria de Massa**, 34, 248–263, 2015.

CORILO, Y. E. *et al.* Petroleômica por EASI (+/-) FT-ICR MS. **Química Analítica**, 82, 3990-3996, 2010.

CRUZ, G. F.; Marsaioli A. J. Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios. **Quim. Nova**, Vol. 35, No. 8, 1628-1634, 2012.

DISNER, G. R.; TORRES, M. A. Os impactos ambientais do derramamento de óleo de 2019 na costa brasileira: Visão geral. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, 2020.

Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca (ENSP). Derramamento de óleo no litoral brasileiro: pesquisadores concluem que desastre configurou Emergência em Saúde Pública. FIOCRUZ [online]. 2020. [Acessado 5 Outubro 2023]. Disponível em: <<https://informe.ensp.fiocruz.br/noticias/48246>>.

GROSS, J. H. Espectrometria de Massa. **Springer**, terceira edição. 2017.

HAN, Y.; JOÃO, G. F.; CLEMENT, T. P. Compreendendo o desempenho relativo dos métodos SCAN, SIM, PMRM e MRM para quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de petróleo bruto. [Acessado 7 julho 2023].

HEADLEY, J. V. e MCMARTIN, D. W. J. Environ. Ciência Curar. Parte A-Substância tóxica/perigosa. **Ambiente. Eng.**, A39, 1989–2010, 2004.

HOFFMANN, E. e STROOBANT, V. Espectrometria de massa: princípios e aplicações. 3ª ed. John Wiley & Sons Ltda, 2007.

KWON, D. et al. **Ciência Ambiental e Pesquisa sobre Poluição**, 22, 12029–12034, 2015.

LIMA, B. D. *et al.* Impactos do intemperismo sobre biomarcadores de petróleo, compostos aromáticos e polares no óleo derramado na costa nordeste do Brasil ao longo do tempo. **Marine Pollution Bulletin**, volume 189, 2023.

LOURENÇO, R. A. *et al.* Misterioso derramamento de óleo ao longo da costa nordeste e sudeste do Brasil (2019-2020): tentando encontrar respostas e preencher lacunas de dados. **Boletim de Poluição Marinha**, v. 156, p. 111219, 2020.

LOZANO, D. C. P. *et al.* Revisão Anual de Petroleômica Química Analítica: Ferramentas. **Desafios e Desenvolvimentos**, 2020.

MACHADO, J. P. O. Avaliação Do Potencial Para Shale Gas Dos Poços 1-0gx-77-Ma E 1-0gx-110-Ma da Formação Pimenteiras, Bacia Do Parnaíba. 2019. 80 p. TCC - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Geociências, Niterói, RJ.

MAPOLELO, M. M. *et al.* **International Journal of Mass Spectrometry**, 300, 2-3, 149-157, 2011.

MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Petroleômica: Química do submundo. **PNAS**, vol. 105, nº. 47, 2008.

MCKENNA, A. M. *et al.* Ampliação da Janela Analítica para Caracterização de Derramamentos de Petróleo por Espectrometria de Massas de Ultra-alta Resolução: Além da Cromatografia Gasosa. **Ciência e Tecnologia Ambiental**, 47, 7530-7539, 2013.

MOORE ANALYTICAL. [Acessado 7 julho 2023]. Disponível em: <https://www.mooreanalytical.com/gc-ms/?mobile=1>.

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.

SEIBT, T. O que se sabe sobre o óleo nas praias do Nordeste 50 dias após as primeiras manchas. GZH Ambiente. 2019.

PAKARINEN, J. M. H. *et al.* **Energy & Fuels**, 21, 6, p. 3369-3374, 2007.

PAVIA, D.L. *et al.* Introdução À Espectroscopia. Quinta edição, 2015.

PENA, P. G. L. *et al.* Derramamento de óleo bruto na costa brasileira em 2019: emergência em saúde pública em questão. **Cadernos de Saúde Pública.**, v. 36, n. 2, 2020.

PETERS, K. E. *et al.* O guia de biomarcadores: Biomarcadores e isótopos no meio ambiente e na história humana. 2. ed., **Cambridge University Press**, v. 1, 2005.

PGT - Petroleum Geoscience Technology. 2010. [Acessado 7 julho 2023]. Disponível em: https://albertowj.files.wordpress.com/2010/03/geologia_do_petroleo.pdf.

PRATA, P. S. Caracterização Geoquímica De Petróleo Por Cromatografia Bidimensional Abrangente E Análise Multivariada De Dados. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas – SP, 2016.

RADOVIC, J. R. *et al.* Avaliação de processos fotoquímicos em impressões digitais de derramamento de óleo marinho. **Boletim de Poluição Marinha**, 79, 268–277, 2014.

RAMALHO, C. W. N. Os possíveis impactos dos vazamentos de óleo nas comunidades pesqueiras artesanais em Pernambuco: um breve e provisório balanço. Recife: Núcleo de Estudos Humanidades, Mares e Rios (NEHUMAR). Universidade Federal de Pernambuco. 2019. PPGS. P. 01-05.

SANTOS, I. R. dos *et al.* Perfil de Biomarcadores do Misterioso Derramamento de Óleo de 2019 na Costa Nordeste do Brasil e a Discriminação de Eventos Não Relatados. **Revista Da Sociedade Brasileira De Química**, 2023.

SILVA, E. S. da, *et. al.* Fotoxidação vs Biodegradação: Uma breve revisão sobre o destino de hidrocarbonetos pesados após derramamento de óleo na água do mar. **Jornal Internacional de Pesquisa e Aplicações de Engenharia**, vol. 11, pág. 08-17, 2021.

SOARES, M. O. *et al.* Derramamento de óleo no Atlântico Sul (Brasil): desastre ambiental e governamental. **Política Marinha**, vol. 115, pág. 1-7, 2020.

SPARKMAN, O. D.; PENTON, Z. E.; KITSON, FG. Cromatografia gasosa e espectrometria de massa: um guia prático. **Academia Press**, 2011.

STANDFORD, L.A. *et al.* **Ambiente. ciência Técnico**, 41, 2696–2702, 2007.

STANFORD, L. A. *et al.* **Energy & Fuels**, 20, 4, 1664-1673, 2006.

VAZ, B.G. *et al.* Avaliação da biodegradação nos óleos brutos de Llanos Orientales por ionização por electrospray de ultra alta resolução e precisão, espectrometria de massa com transformada de Fourier e análise quimiométrica. **Combustíveis e Energia**, 2013, 27, 1277-1284.

VAZ, Boniek Gontijo. Petroleômica por FT-ICR MS: desvendando a composição de polares do petróleo e derivados. 2011. 154 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP.

WANG, Z.; STOUT, S. A.; FINGAS, M. Impressão digital forense de biomarcadores para caracterização de derramamentos de óleo e identificação de fontes. **Perícia Ambiental**, v. 7, n. 2, pág. 105–146, 2006.

WIKIMEDIA COMMONS. Espectroscopia de Ionização por Electrospray, 2015.

Disponível em: <
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electrospray_Ionization_Spectroscopy.svg>.