



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS DE
DERRAMAMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE
ULTRA ALTA RESOLUÇÃO**

ANA BEATRIZ ALVES DE MIRANDA SALATA

RECIFE
2025

ANA BEATRIZ ALVES DE MIRANDA SALATA

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS DE
DERRAMAMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ULTRA ALTA
RESOLUÇÃO**

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 e Coorientadora Ma. Marília Gabriela Araújo Pereira.

RECIFE
2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Bibliotecário(a): Suely Manzi – CRB-4 809

S161a Salata, Ana Beatriz Alves de Miranda.
Avaliação da composição química de óleos de derramamentos por espectrometria de massas de ultra alta resolução / Ana Beatriz Alves de Miranda Salata. – Recife, 2025.
43 f.; il.

Orientador(a): Jandyson Machado Santos.
Co-orientador(a): Marília Gabriela Araújo Pereira.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) –
Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Licenciatura em Química, Recife, BR-PE, 2025.

Inclui referências.

1. Derramamento de óleo. 2. Espectrometria de massa. 3. Geoquímica orgânica. 4. Petróleo - Pernambuco 5. Contaminação ambiental. I. Santos, Jandyson Machado, orient. II. Pereira, Marília Gabriela Araújo, coorient. III. Título

CDD 540

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS DE
DERRAMAMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ULTRA ALTA
RESOLUÇÃO**

ANA BEATRIZ ALVES DE MIRANDA SALATA

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

APROVADO EM 03/07/2025

BANCA EXAMINADORA

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

Ma. Marília Gabriela Araújo Pereira (DQ/UFRPE)
Coorientadora

Prof. Dr. André Fernando Lavorante (DQ/UFRPE)
Primeiro(a) Examinador(a)

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

RESUMO

O petróleo é uma mistura química complexa composta predominantemente por hidrocarbonetos, que contém uma fração polar constituída por compostos com heteroátomos do tipo S, N e O. O petróleo desempenha um papel vital na economia global, sendo essencial como fonte de energia e matéria-prima industrial. No entanto, eventos de derramamentos de óleos representam uma séria ameaça a ambientes marinhos e costeiros, como ocorreu no desastre do ano de 2019 na costa nordestina do Brasil. Após um derramamento, o petróleo sofre processos físicos e químicos, como espalhamento, dissolução, evaporação, fotooxidação e biodegradação. Tais processos estão associados ao intemperismo do óleo no ambiente, que podem contribuir para o agravamento da contaminação, devido à formação de novos constituintes químicos nocivos. Este estudo utilizou a abordagem em petroleômica para investigar óleos derramados coletados na costa de Pernambuco entre os anos de 2019 a 2021, com o objetivo de entender as alterações químicas dos compostos polares ao longo do tempo, devido à longa exposição do óleo a ambientes terrestres e aquáticos. Foram analisadas três amostras: SO (óleo coletado no primeiro mês do derramamento de 2019), SA (coletado após 16 meses em ambiente aquático marinho) e ST (coletado após 19 meses em ambiente terrestre costeiro). As análises foram realizadas por espectrometria de massas de ultra-alta resolução (FT-ICR MS) com ionização por *electrospray* nos modos ESI(+) e ESI(-). Por ESI(+), foram identificadas as classes N, NO, NO₂, NS, O, O₂S e OS, havendo pouca variação da intensidade delas quando comparadas as amostras entre si. Por ESI(-), maiores diferenças entre as amostras foram encontradas, sendo as principais classes: N, NO, O₂, O₃, O₄, OS, e combinações de classes oxigenadas com enxofre (OS, O₂S). Para a classe N, menores intensidades foram observadas nas amostras SA e ST, sugerindo degradação dos compostos nitrogenados, quando o óleo derramado ficou exposto ao ambiente aquático marinho ou terrestre, respectivamente. Em contrapartida, as classes O_x (x = 1 - 4) possui maiores intensidades em SA e ST, indicando que o óleo derramado sofreu processos de foto-oxidação e biodegradação nos ambientes. Razões entre classes heteroatômicas também foram calculadas, que apontaram o impacto do grau de biodegradação e foto-oxidação nas amostras SA e ST, quando comparadas a amostra do óleo derramado inicialmente (SO). Assim, os dados mostraram padrões distintos de compostos polares nas amostras, evidenciando a influência do intemperismo na modificação química dos óleos ao longo do tempo e em diferentes ambientes de exposição ambiental, fornecendo informações valiosas para entender o comportamento químico de óleos derramados à nível molecular.

Palavras-chave: Derramamento de óleo, FT-ICR-MS, Contaminação ambiental.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, que, em Sua sabedoria, não atendeu a todos os meus pedidos. Quando, em lágrimas, pedi um “sim”, Ele me respondeu com um “não”, e hoje entendo: foi por amor que muitas vezes recebi o silêncio como resposta, cuidado em forma de recusa. Houve momentos em que não compreendi, mas Ele sabia o que era melhor para mim. E agora, com o coração em paz, só me resta agradecer.

Ao meu avô, Carlos Alberto (in memoriam), que carrego não só no peito, mas também tatuado na pele, e à minha bisa, Marlene (in memoriam), que sob muito sol me fez chegar até aqui, sempre na sombra de seus cuidados. Sei que se sinto saudades é porquê ambos ainda existem em algum lugar dentro de mim, e, aonde estiverem, saibam que essa conquista também é por vocês.

À minha mãe, Bárbara, por simplesmente ser quem é: amor em forma de presença, cuidado e luta. Por ser meu alicerce. Pela batalha diária para me dar o melhor que estivesse ao seu alcance e pela confiança que, silenciosamente, sempre me acompanhou. Espero que esse trabalho a faça sentir tanto orgulho de mim quanto eu sinto dela.

À minha amada vó Fátima, que me ensinou, e ainda ensina a contar com Deus. A ter calma nos meus momentos de maior desespero. Com seu carinho e cuidado, sempre me mostrou o caminho da resiliência. Obrigada por tudo, vovó. Eu te amo imensamente.

À minha irmã, com quem convivo, e me aperreia todos os dias. O que seria de nós sem uma irmã mais nova para iluminar a rotina, arrancar risos, provocar paciência e, principalmente, amar com aquele amor que só quem é irmã pode oferecer?

Ao meu orientador, Jandyson Machado Santos, por ter me dado a oportunidade de integrar o grupo de pesquisa PEM, experiência que foi fundamental para o meu crescimento e amadurecimento, tanto pessoal quanto profissional.

Aos amigos da graduação: Jonas, Debora, Isabelle, Marcus, Jade e Ayrton, que me ajudaram a não desistir, enfrentar o cansaço e suportar o processo sempre com muitas risadas e acolhimento.

Aos amigos de laboratório: Thayane, Bianca, Edson, e o quase agregado ao PEM: Jonatas; que me acolheram desde o início e foram colo e ponto de refúgio nos dias difíceis. E, especialmente, à Marília, minha coorientadora e amiga/irmã, por todo o suporte, pelas palavras firmes e pelo olhar gentil que sempre acreditou em mim até quando nem eu mesma achava que conseguia.

Por último, à FACEPE [BIC-0372-1.06/24] pelo fomento durante toda a pesquisa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas do processo de geração do petróleo	14
Figura 2. Elementos químicos que compõem genericamente o petróleo.	16
Figura 3. Representação dos n-alcenos (a), Iso-parafinas (b) e olefinas (c).	17
Figura 4. Representação dos hidrocarbonetos naftênicos (a) e aromáticos (b).	18
Figura 5. Exemplos de compostos de enxofre encontrados no petróleo.....	19
Figura 6. Estrutura de compostos nitrogenados básicos e não básicos.....	19
Figura 7. Estruturas de compostos oxigenados.....	20
Figura 8. Ilustração esquemática de uma fonte de ionização por "Electrospray"	24
Figura 9. Instrumentação de FT-ICR MS modelo Solarix (Bruker Daltonics).....	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 10. Representação das coletas em a) óleo chegando às praias de Pernambuco em 2019; b) Coleta de óleo e aterro do material em local próximo; c) 1 ano e 4 meses depois o óleo reapareceu nas praias e d) precipitação e reaparecimento do óleo 1 ano e 7 meses de 26	
Figura 11. Distribuição de classes em termos de quantidade de fórmulas moleculares (a) e de intensidade (b) obtida por ESI(+) FT-ICR MS para as amostras SO, SA e ST.	31
Figura 12. Gráficos de número de DBE para as classes N, NO e OS, para as amostras SO, SA e ST. No modo de ionização ESI(+) por FT-ICR MS.	33
Figura 13. Distribuição de classes em termos de quantidade de fórmulas moleculares (a) e de intensidade (b) obtida por ESI(-) FT-ICR MS para as amostras SO, SA e ST.	35
Figura 14. Gráficos de número de DBE versus abundância para as classes N, O, O ₂ , para as amostras SO, SA e ST. No modo de ionização ESI(-) por FT-ICR MS.	36
Figura 15. Gráficos das razões diagnósticas calculadas através de FT ICR-MS por ESI(-) para avaliar a influência dos processos de intemperismo.	37

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
1.1	ORIGEM DO PETRÓLEO.....	13
1.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO	15
1.3	IMPACTOS DOS DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO	20
1.4	FONTE DE IONIZAÇÃO POR <i>ELECTROSPRAY</i> (ESI).....	Erro! Indicador não definido.
1.5	ESPECTROMETRIA DE MASSAS	Erro! Indicador não definido.
3.	OBJETIVOS	25
4.	METODOLOGIA	26
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
6.	CONCLUSÃO	39
	REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos, predominantemente hidrocarbonetos, cuja composição varia conforme fatores geoquímicos, como origem geológica e processos de formação (Pereira, 2012). Entre as teorias de formação do petróleo, a orgânica, propõe que o petróleo se forme pela reserva de matéria orgânica, como restos de plantas e animais, sob alta pressão e temperatura ao longo de milhões de anos (Dembick, Jr., 2017). A presença de biomarcadores e estudos geoquímicos suportam a teoria, indicando uma relação entre a composição do petróleo e a matéria orgânica presente nos sedimentos onde se formou (Peters e Moldowan, 1993).

O petróleo desempenha um papel vital na economia global, sendo uma fonte essencial de energia e matéria-prima para produtos industriais. No entanto, a exploração, produção, transporte e utilização do petróleo podem acarretar sérios impactos ambientais, como os derramamentos, que afetam não apenas os ecossistemas marinhos e costeiros, mas também os ecossistemas terrestres e as comunidades que deles dependem (Castiblanco, 2019). Um exemplo notório ocorreu em 2019, quando o Nordeste do Brasil foi atingido por um extenso derramamento de óleo, afetando a fauna, flora e economia local. Esse evento teve consequências devastadoras para os ecossistemas marinhos e costeiros, além de prejudicar a vida das comunidades que dependem diretamente desses ambientes para suas atividades econômicas e culturais (Araújo, 2020).

Derramamentos de petróleo desencadeiam processos de intemperismo, como dispersão, dissolução, evaporação, fotooxidação e biodegradação do óleo, alterando as suas propriedades físicas e químicas. Tais transformações não afetam apenas a persistência e toxicidade do petróleo no ambiente, mas também dificultam a avaliação dos impactos ambientais e a implementação de estratégias eficazes de remediação (Qin *et al.*, 2024).

As características específicas de cada ambiente, seja aquático ou terrestre, em um contexto de derramamento de óleo, influenciam diretamente os processos de intemperismo. Por exemplo, a biodegradação do petróleo pode ocorrer de maneira diferente em ambientes marinhos, onde a interação com microrganismos predomina, comparado aos ambientes terrestres, onde a decomposição pode ser influenciada por fatores do solo e da vegetação, assim, é essencial compreender a composição química do óleo derramado, pois isso orienta a escolha de métodos adequados de contenção, tratamento e descarte, evitando procedimentos ineficazes ou que agravem os impactos ambientais. (Marshall *et al.*, 2007).

Embora técnicas como a Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS) sejam amplamente utilizadas na caracterização química de amostras de

derramamentos de óleos, elas apresentam limitações, como a restrição aos componentes voláteis e de menor polaridade. Nesta perspectiva, a técnica de Espectrometria de Massas com Transformada de Fourier (FT-MS) oferece alta resolução e precisão de análises, permitindo a identificação detalhada dos compostos de média a alta polaridade presentes. A Espectrometria de Massas por Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier (FT-ICR MS), combinada com ionização por *Electrospray* (ESI), possibilita uma análise detalhada de compostos polares e de alto ponto de ebulição, que são comuns em óleos brutos (Lima *et al.*, 2023). Essa abordagem avançada é crucial para entender as mudanças composicionais do petróleo devido aos processos de intemperismo e avaliar seus impactos ambientais, possibilitando uma avaliação precisa e abrangente da composição química do óleo (Hughey *et al.*, 2002).

Nesse contexto, cabe refletir sobre como a petroleômica usando a FT-ICR MS pode contribuir na ampliação da caracterização química de óleos, investigando as modificações na composição em contextos de derramamentos, culminando na possibilidade de uma análise aprofundada à nível molecular, que possa investigar quais e os níveis dos processos de intemperismo o qual o óleo derramado pode estar submetido em ambientes terrestres e/ou aquáticos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ORIGEM DO PETRÓLEO

O petróleo, em sua parte líquida é chamado de óleo cru ou bruto, é uma substância composta por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos contendo heteroátomos do tipo N, O e S. Suas características específicas, como cor, odor e densidade, podem variar conforme a sua característica geoquímica (Speight, 2002). De forma geral, ele é descrito como um líquido viscoso, inflamável, com um odor distintivo e coloração que vai do preto ao marrom-escuro. Além disso, seu estado físico pode apresentar diferentes características, influenciadas pela composição química e pelas condições ambientais de onde foi extraído (Speight, 2002).

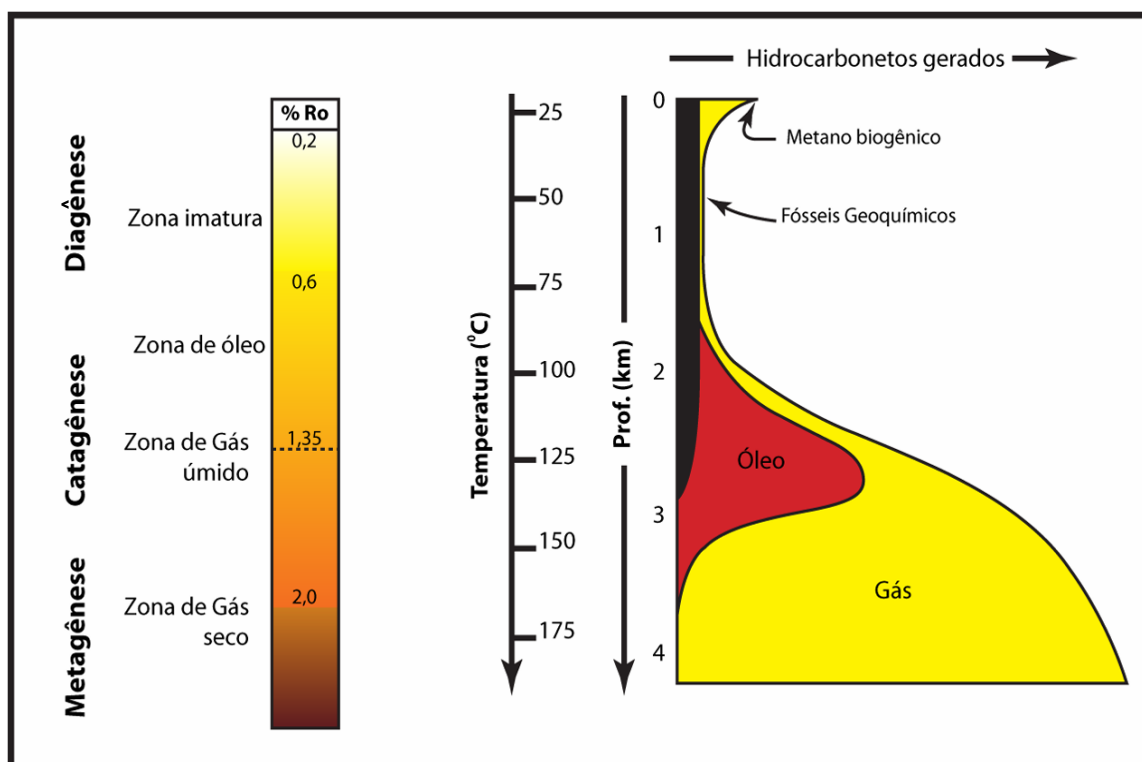
Em relação à formação do petróleo, existem duas principais teorias sobre sua origem: a abiogênica (inorgânica) e a biogênica (orgânica). A teoria da origem inorgânica sugere que o petróleo se origina de depósitos de metano presentes no manto terrestre. Sob condições específicas de pressão e temperatura, esse metano se transforma em hidrocarbonetos de maior massa molecular, que então migra em direção às camadas superiores da crosta terrestre (Carregosa, 2023). Do ponto de vista químico, a teoria inorgânica é relevante por seu valor histórico, uma vez que foi uma das primeiras a tentar explicar a origem do petróleo. No entanto, ela não é totalmente aceita na comunidade científica atual, pois carece de evidências empíricas robustas que confirmam a geração significativa de petróleo a partir de processos abióticos (Santos, 2013).

Já a teoria orgânica sobre a origem do petróleo é fundamentada na deposição e acúmulo de matéria orgânica em ambientes sedimentares. Para que uma rocha seja considerada geradora de petróleo, ela precisa atender a certos critérios, como uma quantidade significativa de matéria orgânica, que é submetida a níveis adequados de maturação térmica, além disso, fatores devem ser combinados com processos que favoreçam a produção, acumulação e preservação dessa matéria orgânica (Pereira, 2012). Atualmente, a maioria dos geólogos e geoquímicos defende essa origem orgânica para o petróleo (Speight, 1991). Um dos principais argumentos a favor da teoria é a presença de biomarcadores no petróleo, que são moléculas derivadas de organismos vivos antigos, que mantiveram suas características químicas originais ao longo do tempo de soterramento e transformações geológicas (Tissot e Welte, 1984).

A teoria da biogênese de formação do petróleo é processada em três etapas: diagênese, catagênese e metagênese (Walters, 2017), como representadas na Figura 1. O

processo inicia-se com a deposição de matéria orgânica em ambientes sedimentares, onde a ação de microrganismos aeróbicos e anaeróbicos na camada superior do sedimento promove a degradação bioquímica da biomassa, caracterizando a fase denominada diagênese (Tissot e Welte, 1984). Sob condições de baixa temperatura e pressão, proteínas são convertidas em aminoácidos, carboidratos em açúcares, lipídios em glicerol e ácidos graxos, e a lignina em fenóis e ácidos aromáticos. Como subprodutos, são gerados metano, dióxido de carbono, água e compostos contendo heteroátomos pesados. Os resíduos dessa degradação perdem grupos funcionais e sofrem polimerização, resultando na formação de geopolímeros incrustados nas rochas sedimentares (PGT, 2010). Durante essa etapa, formam-se também o querogênio, fração insolúvel da matéria orgânica, e o betume, sua fração solúvel. O querogênio pode ser classificado em tipos I, II e III, com base nas razões elementares hidrogênio/carbono e oxigênio/carbono, bem como em características petrográficas (PGT, 2010).

Figura 1. Etapas do processo de geração do petróleo



Fonte: Pereira (2012).

Com o soterramento progressivo da matéria orgânica e o aumento da temperatura devido à sobreposição de sedimentos, inicia-se a catagênese, fase em que o querogênio sofre

transformações térmicas e químicas, como isomerização, aromatização, quebra de ligações carbono-carbono e descarboxilação (Vaz, 2011). Tais reações conduzem à formação de hidrocarbonetos líquidos e gasosos, marcando a “janela de óleo” e, posteriormente, a zona de “gás úmido”. Em condições ainda mais profundas e com temperaturas entre 150 °C e 200 °C, ocorre a metagênese, etapa caracterizada pelo craqueamento de moléculas orgânicas em hidrocarbonetos de baixo peso molecular, especialmente metano, até a formação de um resíduo carbonoso, conhecida como “janela de gás”.

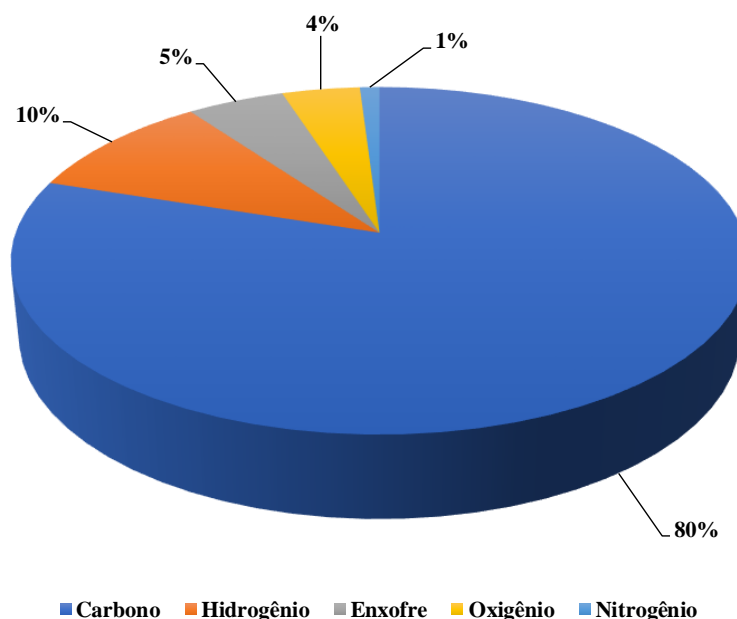
Em algumas situações, os lipídios e hidrocarbonetos presentes na matéria orgânica resistem à degradação e preservam suas estruturas em rochas sedimentares, sendo denominados biomarcadores do petróleo. Estes compostos fornecem informações valiosas sobre a origem e evolução térmica da matéria orgânica. Além disso, em estágios mais profundos, as rochas podem ser afetadas por atividades magmáticas e hidrotérmicas, que intensificam as reações químicas, resultando na transformação final do querogênio em grafite ou meta-antracito, dependendo da composição original da matéria orgânica e das condições do reservatório (Chilingar, 2005; Killops, 2005).

A efetiva formação de petróleo em bacias sedimentares depende, portanto, de um conjunto de fatores geológicos, incluindo a presença de rocha geradora, reservatório e selante, bem como condições favoráveis à migração dos hidrocarbonetos. A ausência de qualquer um desses elementos inviabiliza o acúmulo comercial de petróleo (PGT, 2010; Vaz, 2011). Além de sua origem estar condicionada a fatores geológicos específicos, o petróleo é uma substância de elevada complexidade química, cuja composição pode variar amplamente conforme sua formação.

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura química complexa que abrange centenas de milhares de compostos diferentes. A Figura 2 apresenta a sua composição elementar, onde é possível observar que ele é predominantemente formado por carbono e hidrogênio. Além disso, o petróleo pode conter uma fração polar composta por heteroátomos como enxofre, oxigênio, nitrogênio e pequenas quantidades de outros elementos, como níquel e vanádio. A análise da composição do petróleo é frequentemente realizada através da quantificação das diferentes classes de hidrocarbonetos, incluindo hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares, que têm um papel importante nas propriedades químicas e físicas do petróleo (Vaz, 2011).

Figura 2. Elementos químicos que compõem genericamente o petróleo.

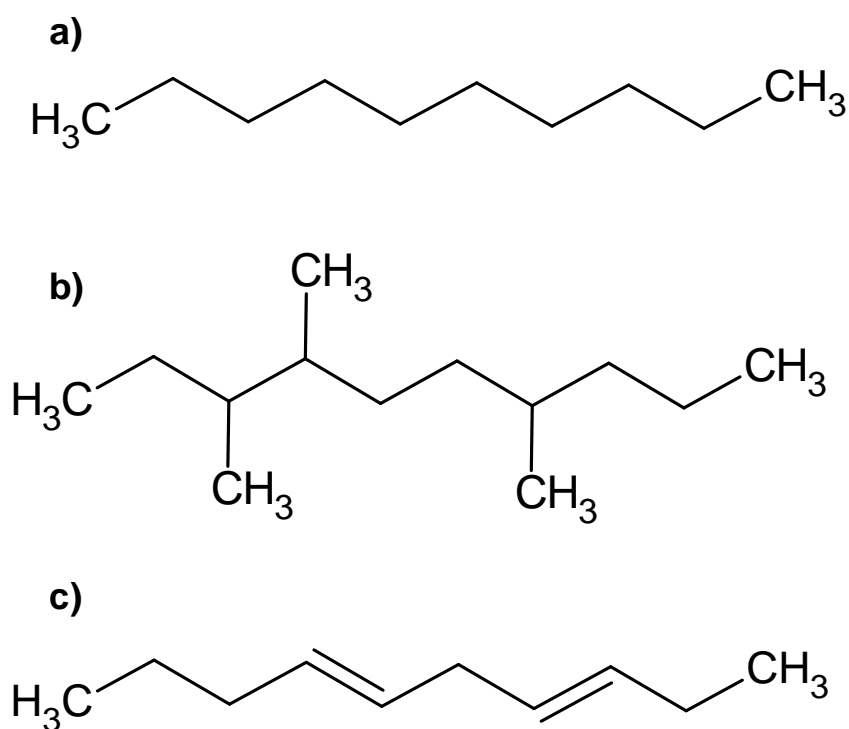


Fonte: Adaptado de Vaz (2011).

2.1.1 FRAÇÃO APOLAR (hidrocarbonetos saturados e aromáticos)

De forma geral, a composição dos hidrocarbonetos presentes no petróleo é classificada em três categorias principais: parafínicos, naftênicos e aromáticos (Dunstan e Brocks, 1950). As parafinas, representadas na Figura 3, podem ser classificadas em três grupos principais: ***n*-parafinas** (Figura 3a), que são hidrocarbonetos saturados com estrutura linear; **iso-parafinas**, que correspondem a hidrocarbonetos saturados de cadeia ramificada (Figura 3b); e **olefinas**, que são hidrocarbonetos insaturados contendo uma ou mais ligações duplas entre átomos de carbono (Figura 3c). Segundo Speight (2006), os hidrocarbonetos do tipo *n*-parafina estão presentes em proporções variáveis na maioria dos óleos brutos, podendo representar entre 20% e 50% em massa da fração correspondente ao gasóleo, já as oleofinas, por apresentarem baixa estabilidade oxidativa, são pouco encontradas nos óleos brutos (Carregosa, 2023).

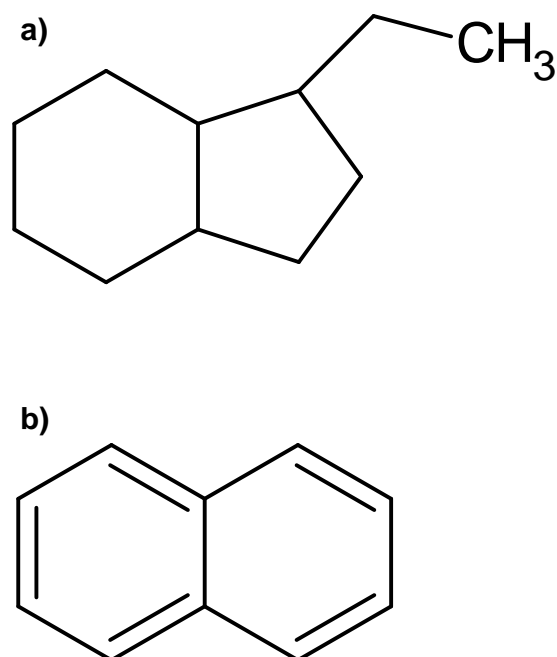
Figura 3. Representação dos *n*-alcanos (a), Iso-parafinas (b) e olefinas (c).



Fonte: Autora (2025).

A Figura 4 exibe as estruturas dos hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos. Os compostos naftênicos constituem uma classe significativa de hidrocarbonetos presentes na composição do petróleo, podendo chegar a cerca de 60%, de acordo com Speight (2002), e são caracterizados por suas estruturas cíclicas e saturadas, também conhecidas como ciclanos, como mostra a Figura 4a. Já os compostos aromáticos (Figura 4b) apresentam em sua estrutura anéis aromáticos, que podem estar fundidos ou ligados entre si, geralmente constituídos por cinco ou seis átomos de carbono. Essas estruturas conferem características específicas de estabilidade e reatividade a esses compostos.

Figura 4. Representação dos hidrocarbonetos naftênicos (a) e aromáticos (b).



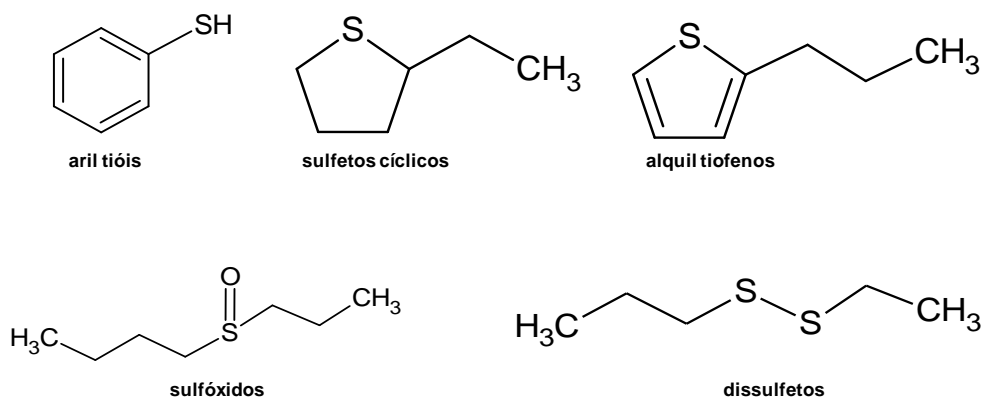
Fonte: Autora (2025).

2.1.2 COMPOSTOS POLARES (hidrocarbonetos com heteroátomos S, N, O)

A fração polar do petróleo é composta por heteroátomos, que incluem hidrocarbonetos como nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O), representando cerca de até 15% de sua composição total. A presença de enxofre na composição do petróleo geralmente não ultrapassa 4% e esses compostos estão distribuídos ao longo de toda a faixa de destilação (Orr e Sinnenghe, 1990).

Os heteroátomos podem ser classificados em cinco categorias principais: tiois, que possuem grupos sulfídrico (-SH); sulfetos, que contêm átomos de enxofre ligados a dois grupos orgânicos; dissulfetos, que apresentam duas ligações de enxofre; sulfóxidos, que contêm o grupo funcional -SO; e tiofenos, que são compostos cíclicos que incluem enxofre em sua estrutura (Lima *et al.*, 2023). Esses compostos heteroatômicos têm um impacto significativo nas propriedades do petróleo, afetando características como a reatividade, a corrosividade e o odor dos produtos derivados (Altgelt e Bonduszynski, 1994). As estruturas químicas de diversos compostos de enxofre estão ilustradas na Figura 5. Em certas situações, os compostos sulfurados podem apresentar estruturas que combinam enxofre com outros heteroátomos, como nitrogênio (N) ou oxigênio (O), resultando em compostos do tipo SO, NS e NOS, entre outros (Vaz, 2011).

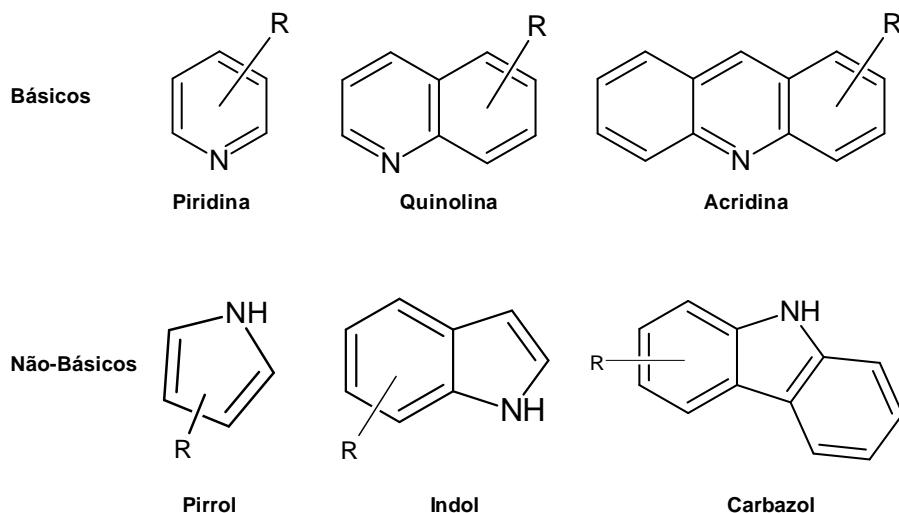
Figura 5. Exemplos de compostos de enxofre encontrados no petróleo.



Fonte: Vaz (2011).

Os compostos nitrogenados presentes no petróleo, embora encontrados em quantidades relativamente baixas (Vaz, 2011), podem ser classificados em dois grupos principais: básicos e não básicos, conforme ilustrado na Figura 6. Os compostos básicos incluem estruturas como piridinas, pirróis e aminas, enquanto os compostos não básicos são representados por indóis, carbazóis, amidas, entre outros (Tose, 2014).

Figura 6. Estrutura de compostos nitrogenados básicos e não básicos.

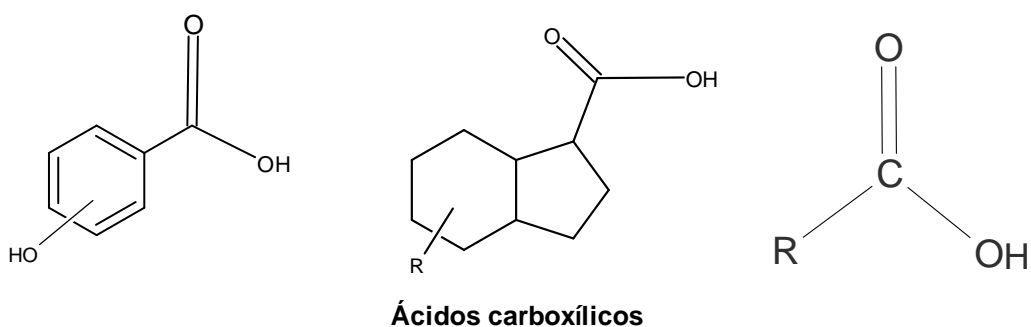


Fonte: Adaptado de Vaz (2011).

Os compostos oxigenados (Figura 7), geralmente presentes em concentrações entre 0,1% e 2%, ocorrem predominantemente sob as formas de ácidos carboxílicos e fenóis. Esses compostos desempenham um papel relevante nas propriedades físico-químicas do petróleo, sendo responsáveis por características como acidez (devido à presença de ácidos naftênicos), coloração, odor (atribuído aos fenóis), além de contribuírem para a formação de emulsões,

depósitos e para o aumento da corrosividade em determinadas frações do petróleo (Tose, 2014).

Figura 7. Estruturas de compostos oxigenados



Fonte: Adaptado de Vaz (2011)

A complexidade da composição química do petróleo apresenta um desafio ainda maior quando ocorre um derramamento. Uma vez no ambiente, o óleo começa a sofrer uma série de transformações devido a processos naturais, o que torna a tarefa de monitorar seus impactos muito mais difícil.

2.2 IMPACTOS DOS DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO NO AMBIENTE

Os derramamentos de petróleo representam uma ameaça ambiental de escala global, com impactos significativos tanto nos ecossistemas marinhos e costeiros, como também, na saúde humana (Carregosa *et al.*, 2021). Esses eventos podem causar desde o sufocamento físico de organismos, até efeitos tóxicos decorrentes da exposição a compostos, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), afetando a biodiversidade, a pesca, o turismo e a qualidade de vida das comunidades costeiras (ITOPF, 2011). Além disso, estudos indicam que a exposição ao petróleo e seus derivados pode resultar em efeitos adversos à saúde humana, incluindo problemas respiratórios e dermatológicos, especialmente entre trabalhadores envolvidos na limpeza e residentes de áreas afetadas (Sandifer *et al.*, 2021).

No contexto brasileiro, o evento de derramamento de óleo mais relevante ocorreu no ano de 2019, que afetou principalmente a costa nordestina e foi oficialmente identificado em 30 de agosto entre os estados da Paraíba e Pernambuco. Esse desastre ambiental se estendeu por uma área de aproximadamente 4.334 km, abrangendo 11 estados das regiões Nordeste e Sudeste do Brasil (Pereira *et al.*, 2023). Ao todo, foram impactados 120 municípios e 724

localidades até a contabilização encerrada em 22 de novembro de 2019.

A contaminação trouxe consequências severas para a fauna marinha, ecossistemas costeiros e atividades econômicas locais, de acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA (IBAMA, 2019). Quando as manchas de óleo bruto começaram a atingir inesperadamente a costa do Nordeste, uma onda de solidariedade tomou conta da região. Diversos voluntários, incluindo pescadores, moradores, estudantes, comerciantes, turistas e surfistas, se uniram em um esforço coletivo para limpar as praias. Apesar de suas boas intenções, muitos não estavam cientes dos riscos associados e não recebiam orientações adequadas sobre como lidar com a situação, além de não terem acesso a equipamentos de proteção individual (EPI). Essa mobilização, embora valiosa, colocava em risco a saúde dos envolvidos, que estavam diretamente expostos aos poluentes (Araújo, 2020).

A mistura química complexa que compõe o petróleo bruto contém HPAs, compostos orgânicos voláteis (VOCs), sulfeto de hidrogênio e metais pesados, e a exposição à essas substâncias pode ocorrer de diferentes maneiras, incluindo a ingestão, inalação e absorção pela pele (Pena *et al.*, 2020). Os VOCs, particularmente o benzeno, têm sido associados a doenças cancerígenas e a efeitos prejudiciais no sistema hematológico, imunológico e renal, mesmo em níveis de exposição relativamente baixos. Isso destaca a importância de um monitoramento rigoroso e a adoção de medidas de segurança em áreas impactadas por derramamentos de petróleo (Savitz e Andrews, 1997).

Após um derramamento de petróleo, o óleo passa por uma série de transformações físicas e químicas a partir de processos de intemperismo, que pode ocorrer por meio de fatores bióticos e abióticos (Soares *et al.*, 2020; Stout e Wang, 2008). Fatores como a radiação solar, a ação das ondas e a atividade de microrganismos marinhos desempenham um papel crucial nesse processo, acelerando a degradação do petróleo e alterando suas propriedades químicas. Esses processos não apenas influenciam a persistência do óleo no ambiente, mas também afetam os impactos ecológicos e a recuperação dos ecossistemas afetados.

O intemperismo tem início nas primeiras horas após o derramamento e provoca alterações na composição do óleo (Fingas, 2015), afetando sua toxicidade, densidade e persistência ambiental. A evaporação remove rapidamente os compostos mais voláteis e de baixo ponto de ebulição (Fingas, 2015), enquanto a dissolução tende a afetar os compostos polares, como os heterocompostos, com maior solubilidade em água (Lourenço *et al.*, 2020). A exposição prolongada à luz solar induz reações fotoquímicas lentas, responsáveis por

oxidar compostos do petróleo, o que pode levar à formação de espécies mais polares e solúveis ou até mesmo de novos compostos ausentes na composição original (Garret *et al.*, 1998).

Além disso, a ação de microrganismos promove a biodegradação de diversos componentes do óleo, especialmente os hidrocarbonetos, interferindo na preservação de biomarcadores característicos (Santos, 2022). No caso do derramamento que atingiu a costa brasileira em 2019, a aparência do óleo derramado era semelhante a alcatrão e a maior densidade em relação à água do mar indicam que o óleo passou por um estágio avançado de intemperismo, resultado do tempo de transporte no oceano e da prolongada exposição a esses agentes transformadores (Lourenço *et al.*, 2020).

Tradicionalmente, as análises químicas de amostras em um contexto de derramamento de óleo são conduzidas por técnicas como a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), que, embora eficaz para identificar hidrocarbonetos voláteis e biomarcadores, apresenta limitações diante da complexidade e da alta polaridade dos compostos formados após o intemperismo. Diante disso, torna-se necessário o uso de técnicas de ultra-alta resolução, como a FT-ICR MS, que possibilita a identificação detalhada de milhares de fórmulas moleculares, permitindo uma investigação abrangente sobre a evolução composicional do petróleo em ambientes impactados por derramamentos (Folli *et al.*, 2023).

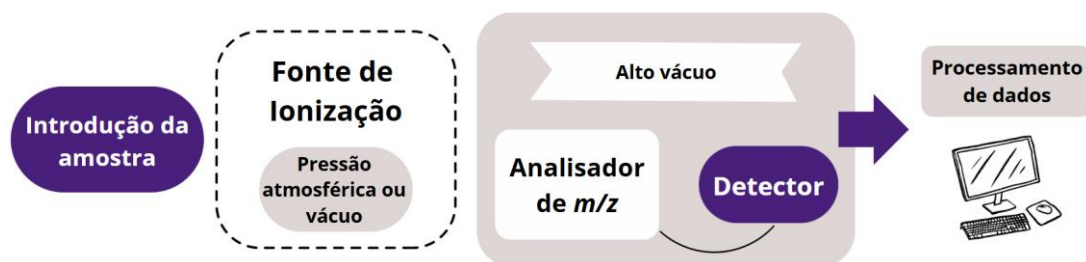
2.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FT-MS

A espectrometria de massas (do inglês, *Mass Spectrometry - MS*) é uma técnica analítica que se destaca por sua sensibilidade, precisão e versatilidade, sendo amplamente aplicada em diversas áreas do conhecimento, como química, biologia, medicina forense e ciências ambientais. A análise por espectrometria de massas consiste na ionização das moléculas em fase gasosa e sua separação através da medida da relação massa/carga (m/z) (Dalmaschio, 2012).

Como descrito por Schmidt (2015), as análises por MS consistem em um processo composto por cinco etapas principais: **(1) introdução da amostra**, em que o material a ser analisado é inserido na fonte de ionização; **(2) ionização das moléculas**, etapa na qual os compostos são convertidos em íons em fase gasosa por meio de diferentes técnicas de ionização; **(3) análise no analisador de massas**, responsável por separar os íons com base em sua razão massa/carga (m/z); **(4) detecção dos íons**, por meio de um detector que registra

a intensidade dos sinais gerados; e **(5) processamento dos dados**, que envolve a interpretação dos espectros obtidos para identificação qualitativa e/ou quantitativa dos íons presentes na amostra. A Figura 8 ilustra de forma esquemática as principais etapas envolvidas na análise por MS.

Figura 8. Esquema geral das partes instrumentais de um espectrômetro de massas.



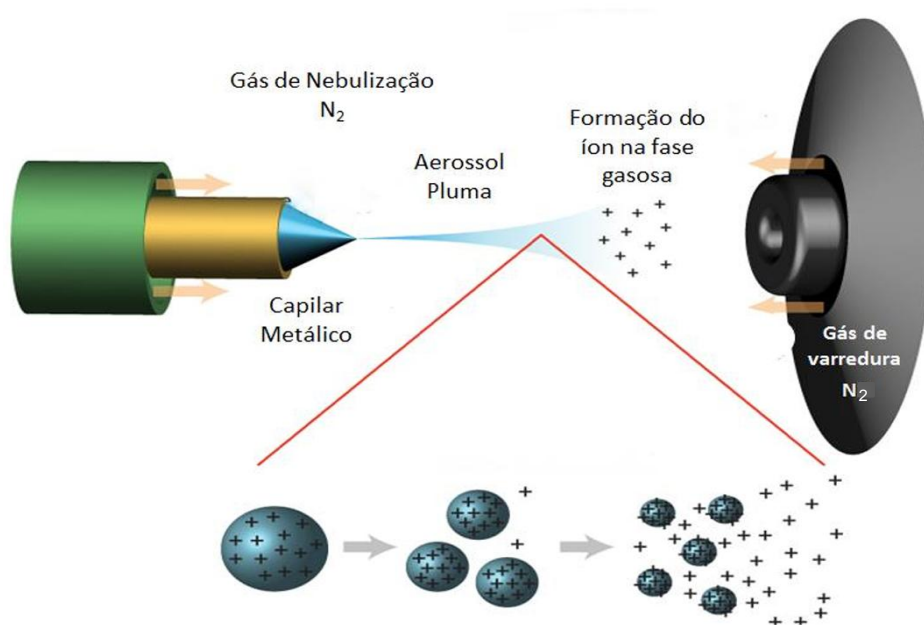
Fonte: Adaptado de Schmidt (2015).

A fonte de ionização por *Electrospray* (ESI) é uma ferramenta analítica poderosa que desfruta de uma ampla aplicação em diversas áreas da ciência, desde a análise de proteínas até a inspeção de moléculas grandes e polares, como aquelas presentes no petróleo (Hughey *et al.*, 2002). Historicamente, o desenvolvimento de métodos de MS esteve fortemente ligado à necessidade de caracterizar a complexa composição química do petróleo (Pereira, 2012). Aplicada pela primeira vez nos anos 90 para petróleos (Zhan e Fenn, 2000), a ESI permitiu a análise de compostos polares presentes em óleos brutos e seus derivados. Quando acoplada à espectrometria de massas de alta resolução do tipo FT-ICR MS, a ESI possibilitou a caracterização detalhada de espécies polares ácidas e básicas à nível molecular (Qian *et al.*, 2001), marcando o início da petroleômica moderna e eliminando a necessidade de fracionamentos e separações cromatográficas prévias da amostra (Pereira, 2012).

A ionização por *electrospray* (ESI), ilustrada na Figura 9, é um processo no qual um líquido contendo a amostra é convertido em um spray de gotículas eletricamente carregadas por meio da aplicação de um alto potencial elétrico. Esse spray é então direcionado ao espectrômetro de massas, onde as gotículas passam por um processo de evaporação, gerando íons das espécies químicas presentes na amostra. A técnica opera à pressão atmosférica e utiliza fluxos de gás para auxiliar tanto na formação quanto na secagem do spray. Para garantir a eficiência da ionização, é necessário ajustar parâmetros como o potencial elétrico, o fluxo de gás e a composição da solução (Vaz, 2011), visando a análise de íons no modo positivo ou negativo, formados pela adição ou remoção de prótons das moléculas (Diniz,

2011). Assim, somente espécies carregadas podem ser analisadas, uma vez que o princípio de funcionamento do equipamento baseia-se na separação de íons de acordo com sua razão massa/carga (m/z).

Figura 8. Ilustração esquemática de uma fonte de ionização por ESI.



Fonte: Schmidt (2015).

Assim, a FT-ICR MS é uma técnica especialmente eficaz para monitorar a composição à nível molecular nas frações polares e de alto ponto de ebulição em óleos brutos (Lima *et al.*, 2023). A técnica oferece dados de alta resolução e precisão para a análise de amostras químicas complexas, permitindo a determinação de fórmulas moleculares, ao identificar e compreender as composições elementares do tipo C_cH_hN_nO_oS_s de milhares de compostos. Isso possibilita a caracterização de óleos por inserção direta da solução da amostra sem a necessidade de métodos de pré-separação ou cromatografia (Corilo *et al.*, 2010).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Aplicar uma abordagem em petroleômica usando a técnica de FT-ICR MS com o objetivo de avaliar a composição química de óleos de derramamentos decorrente de eventos ocorridos entre os anos de 2019 e 2021 na costa do estado de Pernambuco, em uma avaliação temporal dos impactos intempéricos no óleo derramado em ambiente terrestre e aquático marinho.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coleta de óleos derramados em diferentes ambientes na costa de Pernambuco e extração visando o preparo de amostras para separação de impurezas e o isolamento das frações de interesse para análise;
- Realizar a caracterização química e o processamento de dados de FT-ICR MS dos óleos provenientes do derramamento;
- Avaliar de forma temporal as mudanças químicas dos materiais petrolíferos coletados nas praias, identificando a suscetibilidade frente aos processos intempéricos ambientais;
- Avaliar a viabilidade do emprego de estratégias em petroleômica por FT-ICR MS para a identificação de potenciais razões diagnósticas para avaliação dos processos intempéricos em óleos derramados no ambiente.

4. METODOLOGIA

4.1 CAMPO DE ESTUDO

O campo de estudo abrange o litoral do estado de Pernambuco, que possui aproximadamente 187 km de praias e está localizado no Nordeste do Brasil, onde também é possível encontrar diversos estuários e um ecossistema diversificado. A escolha da região para coleta das amostras se deu de acordo com as localidades afetadas segundo os dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2019) para as localidades onde foram encontradas óleo do derramamento no ano de 2019.

4.2 COLETA DE AMOSTRAS

Três amostras de óleos do derramamento foram coletadas em duas praias do município de Cabo de Santo Agostinho, Pernambuco, entre setembro de 2019 e abril de 2021. A Figura 10 apresenta os locais de coleta das amostras e informações.

Figura 10. Representação das coletas: A) óleo chegando às praias de Pernambuco em 2019; B) 1 ano e 4 meses depois o óleo reapareceu nas praias e C) óleo derramado que ficou aterrado por 1 ano e 7 meses.



Fonte: Autora (2024).

O **Quadro 1** apresenta as informações das amostras de óleos derramados, como serão nomeadas no decorrer do trabalho, local e data de coleta. As amostras óleo (SO) e aquática (SA) foram obtidas na praia de Enseada dos Corais e estiveram predominantemente em contato com água do mar durante o período de exposição do derramamento até o dia da coleta. Por outro lado, a amostra terrestre (ST), coletada na praia de Itapuama, entrou em contato com a água do mar durante a fase inicial do derramamento em 2019, foi sem seguida

removida da praia e permaneceu aterrada no solo da região, onde se manteve por um ano e sete meses, até ser descoberta devido à erosão ocasionada por fortes chuvas.

Quadro 1. Localidades e datas de coleta das amostras de óleos derramados estudados

CÓDIGO DA AMOSTRA	AMBIENTE DE CONTATO	DATA DA COLETA	LOCAL DE COLETA
Óleo (SO)	Água do mar	09/09/2019	Enseada dos Corais
Óleo em ambiente aquático (SA)	Água do mar	19/01/2021	Enseada dos Corais
Óleo em ambiente terrestre (ST)	Água do mar e sedimento	16/04/2021	Praia de Itapuama

4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas nas margens das praias e por isso continham sedimentos arenosos e água do mar. Foram então 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 g do material coletado e 30 mL de diclorometano (1:10, *m/v*). A mistura foi submetida a extração em banho ultrassônico por 5 min para auxiliar na dissolução do óleo, em seguida submetida a uma filtração a vácuo para separação da areia. 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. Após separação da fase aquosa, o material resultante foi seco sob fluxo brando de nitrogênio.

4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FT-ICR MS

As análises de FT-ICR MS foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz, coordenador do LaCEM (Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas) no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG). As análises foram realizadas em um espectrômetro de massas de ultra-alta resolução do tipo FT-ICR MS com analisador por Ressonância Ciclotrônica de Íons (ICR), modelo 7T Solarix XR (Bruker

Daltonics, Bremen, Alemanha). O equipamento foi calibrado, tanto para o modo positivo quanto para o negativo, utilizando trifluoroacetato de sódio na faixa de m/z de 129 a 2000. O erro médio de calibração variou entre 0,02 e 0,04 ppm no modo de regressão linear. As amostras foram injetadas com o auxílio de uma bomba seringa, a um fluxo de 240 $\mu\text{L/h}$ para o modo positivo e 120 $\mu\text{L/h}$ para o modo negativo. O nitrogênio foi utilizado como gás de secagem a 200 °C em ambos os modos, com fluxo de 4,0 L/min no modo positivo e gás de nebulização ajustado a 1,3 bar; no modo negativo, o gás de nebulização foi mantido a 1,0 bar. A voltagem do capilar foi ajustada em +3,5 kV no modo positivo e -4,5 kV no modo negativo. O tempo de acumulação dos íons na célula de colisão foi de 0,006 s para o modo positivo e 0,003 s para o modo negativo.

Para a obtenção dos espectros, no modo negativo, adicionou-se uma pequena quantidade de hidróxido de amônio (0,1%) à solução. Essa adição teve o propósito de forçar a desprotonação das moléculas presentes no petróleo, facilitando sua ionização negativa durante a análise por FT-ICR MS. Essa abordagem é particularmente útil para identificar compostos ácidos e polares presentes nas amostras. Já para a obtenção dos espectros no modo positivo, adicionou-se ácido fórmico à solução. Esse ácido atua como um agente de protonação, facilitando a ionização positiva das moléculas presentes no petróleo durante a análise por FT-ICR MS. Essa técnica permite a identificação de compostos básicos e não ácidos (Cho *et al.*, 2014).

O processamento dos dados foi realizado utilizando o software *Composer 64* (Versão 1.5.3 *Sierra Analytica, Modesto, EUA*) para a atribuição de fórmulas moleculares e séries homólogas. Os dados gerados pelo processamento, como fórmulas moleculares, número de átomos de carbono, valores de DBE, entre outros, foram organizados em planilhas e representados graficamente por meio do software *Microsoft Excel (Microsoft Office Professional Plus 2010)*.

Mais especificamente, o DBE (do inglês, *Double Bond Equivalent*) é um parâmetro que expressa o grau de insaturação de uma molécula, ou seja, a soma de ligações duplas e anéis presentes em sua estrutura, fornecendo uma estimativa do grau de aromaticidade molecular. O DBE pode ser calculado pela fórmula:

$$DBE = C - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} + 1$$

Onde: "c" é o número de carbonos, "h" é o número de hidrogênios e "n" é o número de nitrogênios.

Além disso, a partir dos valores de DBE, é possível calcular o DBE médio, que, conforme descrito por Santos *et al.* (2018), representa uma estimativa do grau médio de insaturação e aromaticidade das moléculas dentro de uma determinada classe de compostos. Dessa forma, ao analisar a distribuição dos valores de DBE em uma classe específica, o DBE médio funciona como um indicador do nível médio de insaturações e da aromaticidade das espécies presentes.

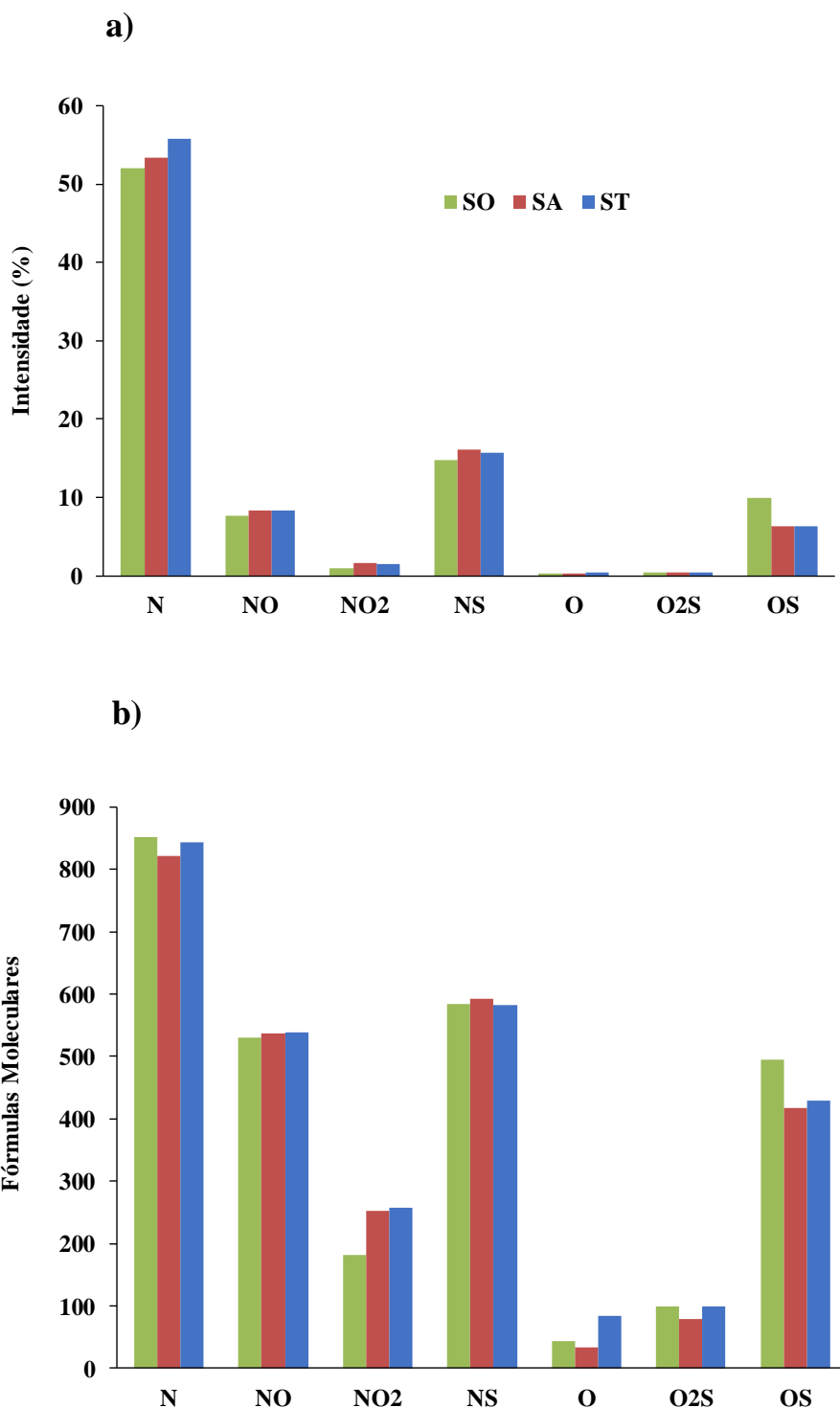
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises dos constituintes polares das três amostras SO, SA e ST de óleos derramados foram conduzidas utilizando a técnica de ionização nos modos ESI(+) e ESI(-) por FT-ICR MS, que permite a identificação de compostos polares básicos e ácidos, respectivamente (Cho *et al.*, 2014). Assim, a discussão será dividida com base nos modos de ionização empregados, como segue abaixo:

5.1 ESI(+) FT-ICR MS

Para as três amostras (SO, SA e ST), foram identificadas sete classes distintas para as fórmulas moleculares atribuídas através da fonte de ionização ESI(+), que foram: N, NO, NO₂, NS, O, O₂S e OS (conforme mostrado na Figura 11). A ionização por ESI(+) favorece a ionização de compostos que possuem funções protofílicas, ou seja, com maior afinidade para aceitar prótons, se mostrando eficiente na ionização de compostos com grupos funcionais básicos (Qin *et al.*, 2024).

Figura 11. Distribuição de classes em termos de intensidade (a) e de quantidade de fórmulas moleculares (b) obtidas por ESI(+) FT-ICR MS para as amostras SO, SA e ST.



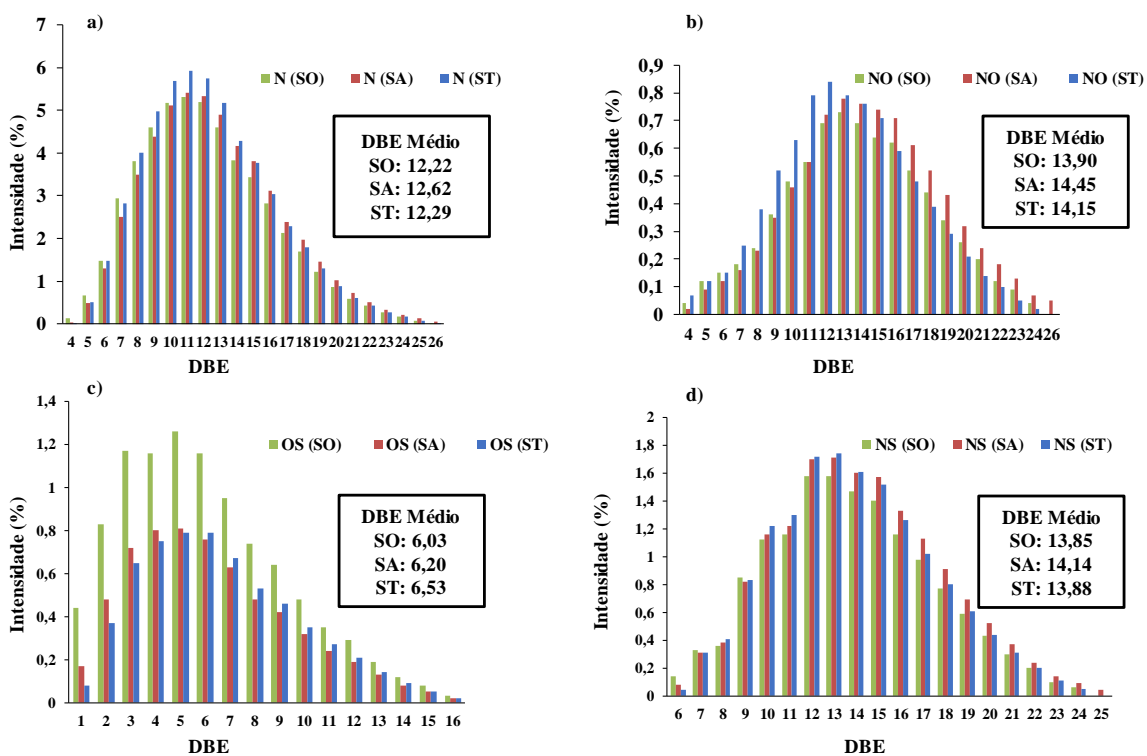
Os dados apresentados na Figura 11(a) indicam que, ao longo do tempo de exposição ao derramamento, não houve alterações relevantes nas intensidades das classes entre as três amostras. A principal diferença observada foi na classe OS, que apresentou uma intensidade maior na amostra SO em comparação com as amostras SA e ST. Esse resultado sugere que

os processos de intemperismo afetaram mais essa classe, causando uma redução nas intensidades das amostras expostas por mais tempo ao ambiente, provavelmente devido à evaporação ou modificação química dos compostos. Além disso, os compostos sulfurados, representados pelas classes O₂S e NS (Figura 11a), apresentaram comportamentos distintos nas amostras. Para a classe O₂S, as intensidades dos compostos permaneceram constantes e em baixas intensidades em todas as amostras, sugerindo uma estabilidade desses compostos durante a exposição ao derramamento. Em contraste, a classe NS apresentou um sutil aumento de intensidade na amostra SA.

A avaliação da distribuição das fórmulas moleculares é apresentada na Figura 11(b) e indicou ausência de variações expressivas no número de fórmulas entre as amostras na maioria das classes analisadas. Foi possível observar, no entanto, um aumento no número de fórmulas da classe NO₂ nas amostras SA e ST, enquanto a classe OS apresentou comportamento inverso, com predominância na amostra SO em relação às demais. Esse fato indica que, apesar das variações nas intensidades observadas no gráfico anterior da Figura 11(a), a quantidade de fórmulas moleculares se manteve estável, ou seja, o número de compostos identificados em cada classe não variou substancialmente entre as amostras, o que sugere que a exposição ao derramamento não alterou significativamente a composição química em termos de quantidade de íons detectados para as classes mencionadas.

A Figura 12 exibe o gráfico de distribuição de DBE e o cálculo de DBE médio, que reflete o grau de insaturações e anéis aromáticos presentes para algumas classes específicas identificadas por ESI(+) FT-ICR MS.

Figura 12. Gráficos de número de DBE para as classes N (a), NO (b), OS (c) e NS (d) para as amostras SO, SA e ST para os dados de ESI(+)-FT-ICR MS.



Para a classe N (Figura 12a), referente a compostos nitrogenados derivados da piridina, os valores de DBE variam entre 4 e 26, onde foi observada a ausência de compostos não aromáticos (DBE entre 1 e 3) nessa classe. Os compostos com menores valores de DBE (entre 4 e 10) apresentam maior intensidade na amostra SO e menor intensidade nas amostras SA e ST. Essa tendência se inverte à medida que os valores de DBE aumentam, indicando uma maior abundância de compostos aromáticos ou com elevado grau de insaturação na amostra ST na faixa de DBE entre 8 e 14, e na amostra SA para valores de DBE > 14.

As classes NO (Figura 12b) e NS (Figura 12d) exibem comportamentos semelhantes, também com ausência de compostos não aromáticos, com DBE < 5. Para ambas as classes, a maior intensidade de compostos na amostra SA aparece com valores de DBE superiores a 14, o que, assim como observado para a classe N, sugere uma maior abundância de compostos mais aromáticos nessa amostra. Para a classe OS (Figura 12c), foi observado um comportamento distinto em relação às demais amostras, com intensidades maiores em todo o intervalo de DBE entre 1 e 16.

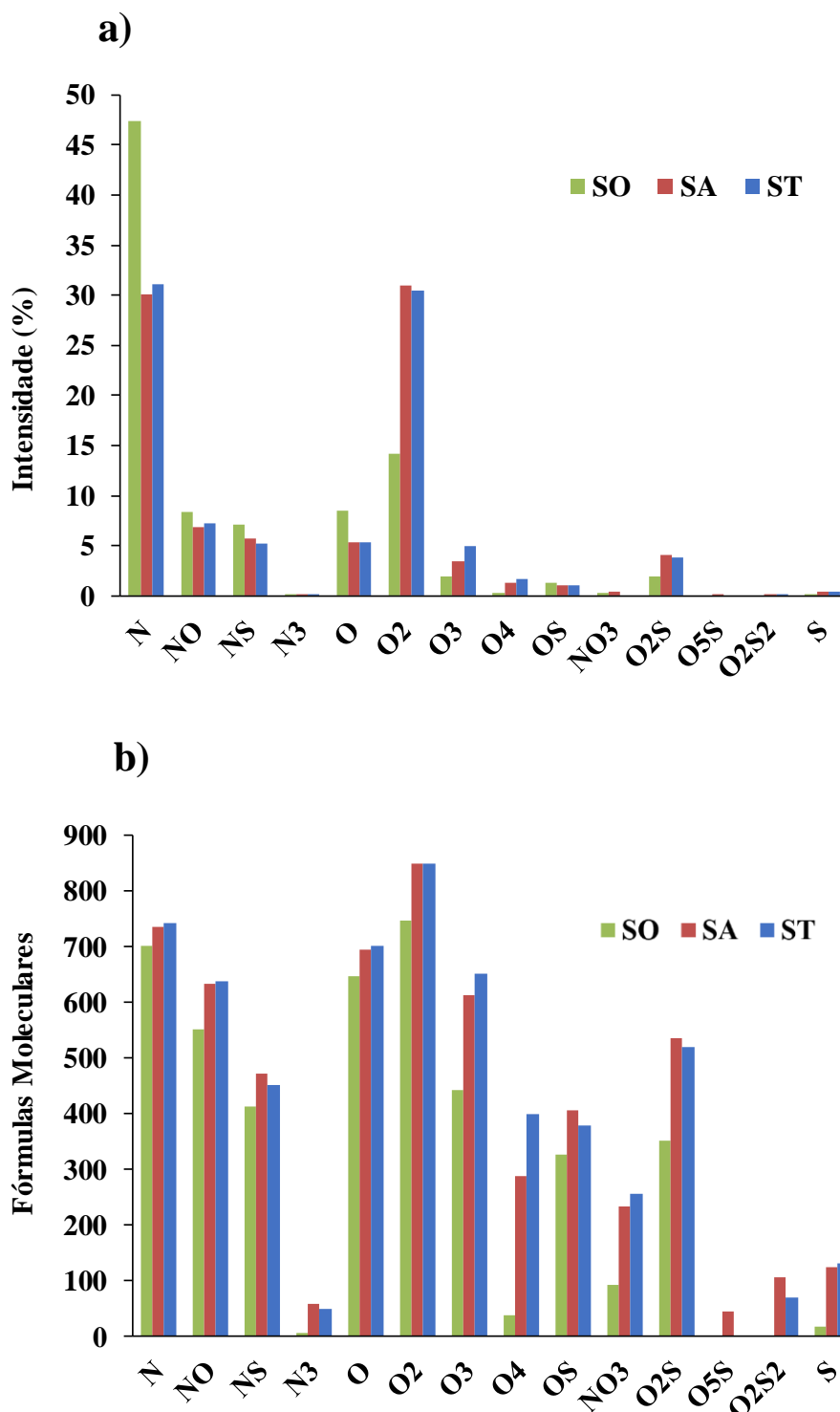
Os valores médios de DBE fornecem uma estimativa do grau médio de insaturação das fórmulas moleculares identificadas em cada classe para as amostras (Figura 12). As classes N, NO e NS apresentam os maiores valores médios de DBE na amostra SA, o que

pode ser atribuído à maior intensidade de compostos em maiores DBE, especialmente entre 15 e 26. Esse comportamento reflete a predominância de compostos mais aromáticos nesta amostra. Assim, para o DBE médio, é possível notar que há um aumento dos valores para todas as classes avaliadas nos óleos SA e ST, quando se compara com a amostra SO referente ao óleo derramado inicialmente, apontando que SA e ST sofreram processos intempéricos em seus diferentes ambientes, ocasionando um processo de aromatização dos constituintes químicos das classes mencionadas.

5.2 ESI(-) FT-ICR MS

No modo de ionização por ESI(-), foram identificadas quatorze classes distintas: N, NO, NS, N₃, O, O₂, O₃, O₄, OS, NO₃, O₂S, O₅S, O₂S₂ e S, conforme ilustrado na Figura 13. As classes detectadas por ESI(-) correspondem, em geral, a moléculas polares com maior suscetibilidade à perda de prótons, como é o caso de fenóis, ácidos carboxílicos, pirróis, entre outros (Shi *et al.*, 2021).

Figura 13. Distribuição de classes em termos de intensidade (a) e de quantidade de fórmulas moleculares (b) obtidas por ESI(-) FT-ICR MS para as amostras SO, SA e ST.

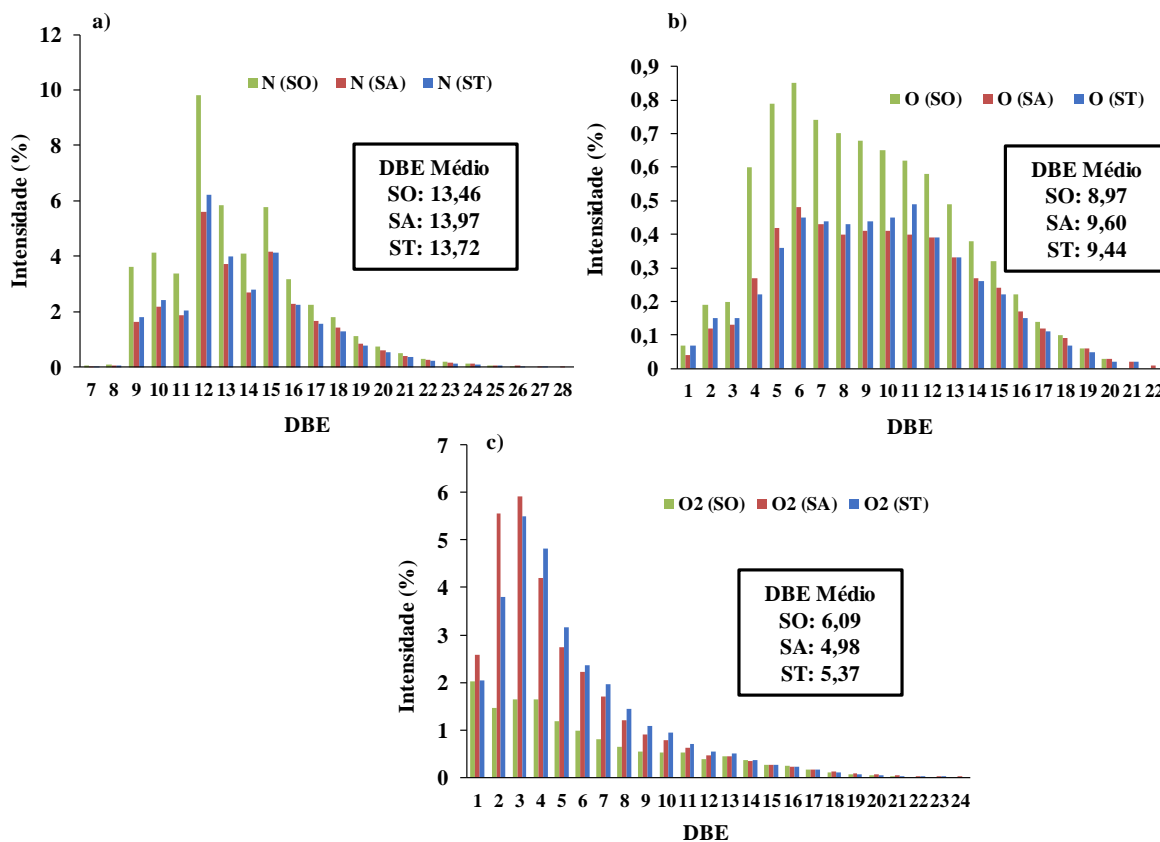


O gráfico de distribuição de classes (Figura 13a) mostra maior intensidade para a classe N, correspondente a compostos nitrogenados não básicos, na amostra SO. Por outro lado, as classes oxigenadas (O₂, O₃, O₄) apresentam maior intensidade nas amostras SA e ST, o que pode ser atribuído aos processos de intemperismo sofridos pelo óleo, com destaque

para a fotooxidação e a biodegradação. No entanto, ao comparar o gráfico de intensidade das classes (Figura 13a) com o gráfico da quantidade de fórmulas moleculares atribuídas (Figura 13b), é possível observar que, embora as classes N e O₂ apresentem intensidades visivelmente diferentes entre as amostras, a quantidade de fórmulas moleculares apresenta valores semelhantes. Em contrapartida, as classes O₃, O₄ e O₂S apresentam variação acentuada, indicando uma maior quantidade de fórmulas moleculares nas amostras SA e ST. Assim, se obtém um indicativo do aumento do conteúdo de moléculas oxigenadas em óleos derramados em diferentes ambientes.

A Figura 14 mostra os gráficos de DBE para as moléculas N, O e O₂, ionizadas por ESI(-). A classe N (Figura 14a) apresenta uma intensidade predominante para a amostra SO, sendo possível destacar principalmente os valores de DBE = 9, 12 e 15 que, segundo (Qin *et al.*, 2024), representam os compostos carbazóis, benzocarbazóis e dibenzocarbazóis, respectivamente.

Figura 14. Gráficos de número de DBE versus abundância para as classes N (a), O (b), O₂ (c), para as amostras SO, SA e ST. No modo de ionização ESI(-) por FT-ICR MS.



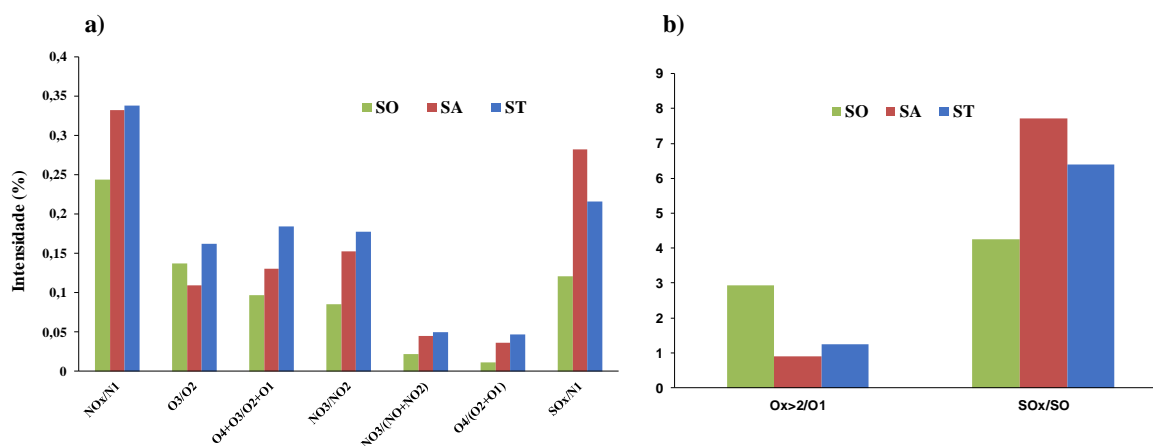
A classe O (Figura 14b) também mostra uma predominância de intensidade para a amostra SO em valores de DBE que variam de 1 a 18, seguida de uma diminuição da intensidade em valores de DBEs mais altos, onde a intensidade permanece praticamente inalterada quando se comparam as três amostras. Por outro lado, a classe O₂ (Figura 14c) apresenta predominância de maiores intensidade nas amostras SA e ST em quase toda a distribuição de DBE, principalmente aqueles menores que 6, respectivamente, referentes a ácidos graxos, carboxílicos alquilbenzênicos e seus derivados, conforme descrito por Qin *et al.*, (2024).

De forma geral, observou-se um aumento no valor médio de DBE para as classes de compostos nitrogenados (N) e oxigenados (O) nas amostras intemperizadas (SA e ST) quando comparadas ao óleo original (SO). Este resultado indica que os processos de intemperismo promoveram a concentração de estruturas com maior grau de insaturação, como os compostos aromáticos, que são mais resistentes à degradação ambiental. O aumento do DBE médio, portanto, reflete diretamente a persistência dessas moléculas recalcitrantes no ambiente.

5.3 RAZÕES DIAGNÓSTICAS DE CLASSES

A Figura 15 apresenta o gráfico com os valores das razões diagnósticas calculadas utilizando classes de heteroátomos obtidas por ESI(-) FT-ICR MS para avaliar os efeitos dos processos de intemperismo nas três amostras de óleos derramados.

Figura 15. Gráficos das razões diagnósticas calculadas através dos dados de ESI(-) FT ICR-MS para avaliar a influência dos processos de intemperismo para as amostras SO, SA e ST.



De acordo com Nascimento *et al.*, (2024), as razões SO_x/N_1 (Figura 15a) e SO_x/SO (Figura 15b) são úteis para identificar níveis de biodegradação em óleos, sendo que SO_x representa os compostos sulfurados oxigenados, classificados com base no número de átomos de oxigênio. Para as três amostras, SO_x compreende as classes de O_1 a O_4 . Nesse contexto, a amostra SA apresentou os maiores valores dessas razões, o que indica que foi a mais afetada por esse processo, possivelmente em função de maior tempo de exposição ao ambiente e condições propícias à atividade microbiana.

Além disso, as razões NO_3/NO_2 , $NO_3/(NO + NO_2)$, NO_x/N_1 e $O_4/(O_2 + O_1)$, representadas na figura 15a, são úteis para avaliar os níveis da fotooxidação em óleos derramados (Nascimento *et al.*, 2024). Essas razões indicam o grau de oxidação de compostos nitrogenados e oxigenados, sendo que valores mais altos refletem a presença de espécies altamente oxigenadas, típicas de processos mediados por radiação solar. As amostras SA e ST apresentaram os maiores valores para essas razões, indicando um maior grau de oxidação, o que pode ser atribuído ao tempo de exposição à luz solar superior nos ambientes, quando em comparação com a amostra SO, cuja exposição foi menor temporalmente.

As evidências das razões diagnósticas mostradas aqui reforçam a utilidade das razões como indicadores do tempo de exposição ambiental de óleos derramados relacionado aos processos de intemperismo (Lima *et al.*, 2021), especialmente em regiões tropicais como no Nordeste do Brasil, onde a intensidade da radiação solar acelera os processos oxidativos. Assim, a maior alteração das razões encontradas nas amostras SA e ST pode ser interpretada não apenas como resultado do maior tempo de exposição do óleo derramado ao ambiente, mas também, como indicativo da eficácia desses parâmetros na diferenciação do nível de intemperismo sofrido.

6. CONCLUSÃO

O presente estudo utilizou técnicas avançadas de espectrometria de massas por FT-ICR MS, para caracterizar quimicamente amostras de óleos associadas ao derramamento ocorrido na costa do nordeste do Brasil em 2019. As análises permitiram a avaliação das alterações químicas relevantes decorrentes dos processos de intemperismo sob diferentes condições ambientais.

Na ionização por ESI(+), foram identificadas classes de compostos polares básicos, com variações mínimas entre as amostras, independente se o óleo derramado permaneceu em ambiente terrestre ou aquático, sendo observada principalmente a presença de classes contendo enxofre, que é características do material petrolífero relacionado ao evento de 2019. Por ESI(-), foram identificadas quatorze classes para os compostos polares ácidos, com variação de intensidade distinta entre as amostras, especialmente para as classes N e O₂, indicando que os processos de intemperismo interferiram na modificação molecular dessas classes nos óleos SA e ST.

A avaliação dos níveis de aromaticidade das fórmulas moleculares identificadas baseado nos valores DBE foram apresentados para determinadas classes em ambos os modos de ionização, revelando informações sobre o grau de insaturação e aromaticidade dos compostos. Os resultados indicaram níveis mais elevados de DBE nos óleos derramados ST e SA, que permaneceram por vários meses expostos em ambiente aquático marinho e terrestre, respectivamente. Ainda, as razões diagnósticas foram efetivas em indicar que as amostras SA e ST foram as mais impactadas pelos processos de intemperismo, sendo os processos de biodegradação e fotooxidação apontados como os mais relevantes.

Assim, a aplicação da FT-ICR MS no contexto da petroleômica demonstrou ser uma abordagem eficaz para a caracterização química detalhada de óleos derramados, contribuindo para a compreensão dos processos de intemperismo que esses óleos podem sofrer em ambientes terrestres e aquáticos marinhos ao longo do tempo. Este estudo reforça a importância dessa técnica para análises futuras de óleos derramados, especialmente na caracterização de suas transformações químicas á nível de avaliação de impactos ambientais.

REFERÊNCIAS

ALTGELT, K. H. B.; BONDUSZYNSKI, M. M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. **Marcel Dekker, Inc.**, New York, 1994.

ARAÚJO, M. E. de; RAMALHO, C. W. N.; MELO, P. W. de. Artisanal fishers, consumers and the environment: immediate consequences of the oil spill in Pernambuco, Northeast Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 36, n. 1, p. e00230319, 2020.

CARREGOSA, J. C. **Nova estratégia multicamada de aplicação da espectrometria de massas na química forense de petróleo**. 2023. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

CARREGOSA, J. C. *et al.* Multiple reaction monitoring tool applied in the geochemical investigation of a mysterious oil spill in northeast Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 93, supl. 4, e20210171, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1590/0001-3765202120210171>

CASTIBLANCO, J. E. B. **Avaliação da alteração molecular na composição química de petróleo nos estágios iniciais de contato com ambientes terrestres**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

CHILINGAR, G. V. *et al.* **Geology and geochemistry of oil and gas**. Amsterdam: Elsevier, 2005. (Developments in Petroleum Science, v. 52).

CHO, Y. *et al.* Developments in FT-ICR MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 34, n. 3, p. 205-215, maio/jun. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/mas.21438>.

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

DALMASCHIO, G. P. **Caracterização de compostos polares no petróleo por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão - ESI-FT-ICR MS**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

DEMBICKI JR., H. The formation of petroleum accumulations. *In*: SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum analysis**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2017. p. 19-60.

DINIZ, M. E. R. **Uso da técnica de espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) para o estudo do mecanismo de reações orgânicas e avaliação do perfil de fragmentação de bis-hidroxiiminas aromáticas**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

DUNSTAN, A. E.; BROCKS, B. T. **The science of petroleum**. Oxford: Oxford University Press, 1950. p. 55-77.

FINGAS, M. Oil and Petroleum Evaporation. *In*: FINGAS, M. (ed.). **Handbook of Oil Spill Science and Technology**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015. p. 205–223. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118989982.ch7>.

FOLLI, G. S. *et al.* Petroleomics by design of experiments in ESI(±)FT-ICR MS analysis. **Fuel**, v. 355, 129391, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129391>.

GARRETT, R. M. *et al.* Photooxidation of crude oils. **Environmental Science and Technology**, v. 32, 1998.

HUGHEY, C. A. *et al.* Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 7, p. 741-746, 2002.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Localidades afetadas**. 2019. Disponível em: http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2019/manchasdeoleo/2019-11-24_LOCALIDADES_AFETADAS.pdf. Acesso em: 3 de abril, 2025.

INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED. **TIP 13: Effects of oil pollution on the marine environment**. Londres: ITOPF, 2011. Disponível em: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/tip-13-effects-of-oil-pollution-on-the-marine-environment/>. Acesso em: 7 de maio, 2025.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. 2. ed. Oxford: Blackwell Publishing, 2005.

LIMA, B. D. *et al.* Weathering impacts on petroleum biomarker, aromatic, and polar compounds in the spilled oil at the northeast coast of Brazil over time. **Marine Pollution Bulletin**, v. 189, 114744, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114744>

LIMA, B.D. *et al.* Monitoring chemical compositional changes of simulated spilled Brazilian oils under tropical climate conditions by multiple analytical techniques. **Marine Pollution Bulletin**, v. 164, 111985, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.111985>

LIMA, Isabelle Farias Silva de. **Avaliação geoquímica temporal de óleos do derramamento de 2019 no litoral de Pernambuco**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura Plena em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife.

LOURENÇO, R. A. *et al.* Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): Trying to find answers and filling data gaps. **Marine Pollution Bulletin**, 156, 111219, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111219>

MARSHALL, A. G. *et al.* Fourier transform ion cyclotron resonance: state of the art. **European Journal of Mass Spectrometry**, v. 13, n. 1, p. 1-19, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1255/ejms.846>.

NASCIMENTO, A. P. *et al.* Forensic environmental geochemistry to reveal the extent, characteristics, and fate of waxy tarballs spilled over the northeast coast of Brazil in 2022.

Marine Environmental Research, v. 204, 106878, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2024.106878>.

ORR, W. L.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. **Geochemistry of sulfur in petroleum systems**. In: ACS Symposium Series 429. Washington, DC: American Chemical Society, 1990.

PENA, P. G. L. *et al.* **The crude oil spill on the Brazilian coast in 2019: the question of public health emergency**. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, 2020.

PEREIRA, M. G. A. *et al.* Geochemical assessment of tar balls that arrived in 2022 along the northeast coast of Brazil and their relationship with the 2019 oil spill disaster. **Energy and Fuels**, v. 37, n. 21, p. 16388–16395, 2023.

PEREIRA, R. C. L. **Petroleômica: Caracterização de petróleos nacionais por espectrometria de massas de altíssima resolução: o que os compostos ácidos podem revelar sobre o petróleo**. 2012. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments**. New Jersey: Prentice-Hall, 1993. p. 363.

PETROLEUM GEOSCIENCE TECHNOLOGY. **Geologia do petróleo**. 2010. Disponível em: https://albertowj.files.wordpress.com/2010/03/geologia_do_petroleo.pdf. Acesso em: 21 mar. 2025.

QIAN, K. *et al.* Characterization of naphthenic acids in crude oils and refinery wastewaters by FT-ICR MS. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 6, p. 1505–1511, 2001.

QIN, Z. *et al.* Comprehensive molecular characterization of organic compounds in petroleum-contaminated soils from the Changqing oilfield by FT-ICR MS and GC-MS. **Energy and Fuels**, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04049>.

SANDIFER, P. A. *et al.* Human health and socioeconomic effects of the Deepwater Horizon oil spill in the Gulf of Mexico. **Oceanography**, [S.l.], v. 34, n. 1, p. 166–179, mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.5670/oceanog.2021.125>.

SANTOS, I. R. dos. **Aplicação da petroleômica para o desenvolvimento de estratégias em química forense ambiental aplicadas a derramamentos de óleo**. 2022. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

SANTOS, J. M. **Estudo avançado para caracterização química de petróleo do campo de Carmópolis - Sergipe**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

SANTOS, J. M. *et al.* Comparing crude oils with different API gravities on a molecular level using mass spectrometric analysis. Part 2: resins and asphaltenes. **Energies**, v. 11, n. 10, p. 2767, 16 out. 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/en11102767>.

SAVITZ, D. A.; ANDREWS, K. W. Review of epidemiologic evidence on benzene and lymphatic and hematopoietic cancers. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 31, p. 287-295, 1997.

SCHMIDT, E. M. **Espectrometria de massas, por FT-ICR e Orbitrap: química forense, análise de petróleo e seus derivados**. 2015. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas.

SHI, Q. *et al.* Molecular characterization of fossil and alternative fuels using electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: recent advances and perspectives. **Energy and Fuels**, v. 35, p. 18019-18055, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01671>.

SOARES, M. O. *et al.* Oil spill on the Brazilian coast: governance failure and threats to marine biodiversity. **Marine Policy**, v. 115, p. 1–7, 2020.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum product analysis: global properties**. 4. ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2002. SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4. ed. [S.l.]: CRC Press, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420008388>,

SPEIGHT, J. G. The chemistry of petroleum. 2nd Edition, **Marcel Dekker**, Inc., New York, 1991.

STOUT, S. A.; WANG, Z. Diagnostic compounds for fingerprinting petroleum in the environment. *In*: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. **Environmental Forensics**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008. v. 26, p. 54-104. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/9781847558343-00054>.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

TOSE, L. V. **Análise de parafinas por APCI-FT-ICR MS: uma análise rápida e simples na identificação de hidrocarbonetos saturados, cíclicos e poliaromáticos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

VAZ, B. G. **Petroleômica por FT-ICR MS: desvendando a composição de polares do petróleo e derivados**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas.

WALTERS, C. C. **Springer handbook of petroleum technology**. Cham: Springer, 2017. p. 359-379.

ZHAN, D.; FENN, J. B. [S. t.]. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 194, p. 197–208, 2000.