

SIDNEY GONÇALO
(Organizador)

Fósseis Moleculares e Aplicações em
GEOQUÍMICA
ORGÂNICA

Atena
Editora
Ano 2021

SIDNEY GONÇALO
(Organizador)

Fósseis Moleculares e Aplicações em

GEOQUÍMICA ORGÂNICA

Atena
Editora
Ano 2021

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Gabriel Motomu Teshima

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2021 Os autores

Copyright da edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição-Não-Comercial-Não-Derivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná



Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



Fósseis moleculares e aplicações em geoquímica orgânica

Diagramação: Daphynny Pamplona
Correção: Mariane Aparecida Freitas
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Sidney Gonçalves de Lima

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F752 Fósseis moleculares e aplicações em geoquímica orgânica /
Organizador Sidney Gonçalves de Lima. – Ponta Grossa -
PR: Atena, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-815-8

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.158220601>

1. Fósseis moleculares. 2. Geoquímica orgânica. I.
Lima, Sidney Gonçalves de (Organizador). II. Título.

CDD 561

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br



Atena
Editora
Ano 2021

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



APRESENTAÇÃO

Fósseis Moleculares ou biomarcadores em amostras geológicas, são produtos derivados de precursores bioquímicos (biopolímeros) por processos diagenéticos (processos redox), os quais tem sido aplicado a estudos ambientais, análise forense e, em especial, na avaliação de sistemas petrolíferos. Tais compostos são alvos da Geoquímica Orgânica, tornando-se uma das ferramentas indispensável na exploração do petróleo, graças ao avanço, também, de técnicas cromatográficas de separação e análise.

O desenvolvimento de um estudo sistemático da composição orgânica dos sedimentos e petróleo experimentou um grande incremento nas últimas décadas. O desenvolvimento de novas técnicas analíticas instrumentais de CG-EM e CG/EM/EM compõem o fator determinante. São instrumentos que propiciam a caracterização molecular em microquantidades de misturas orgânicas altamente complexas, possibilitando contornar problemas de co-eluição e obter informações mais confiáveis sobre a identidade e quantidade dos biomarcadores.

Na presente edição denominada “**Fósseis Moleculares e Aplicações em Geoquímica Orgânica**”, apresenta-se alguns estudos teóricos e práticos, desenvolvidos em diferentes instituições de ensino e pesquisa, com óleos e rochas de Bacias Sedimentares Brasileiras.

Apresenta-se uma série de 14 artigos, referentes à análise de óleos e matéria orgânica de sedimentos, com diferentes abordagens, metodologias. Há, por exemplo, trabalhos de revisão sobre biomarcadores e suas aplicações, cálculos teórico-computacionais para prever a estrutura de asfaltenos, análise de hidrocarbonetos poliaromáticos em sedimentos recentes e, ainda, alguns estudos, correlacionando biomarcadores ao paleo-ambiente deposicional, a origem da matéria orgânica (marinha, lacustre), a fonte, a biodegradação e/ou a maturidade de amostras geológicas.


Sidney Gonçalo de Lima

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

ANÁLISE DE BIOMARCADORES EM ROCHAS CRETÁCEAS DA BACIA DE SÃO LUIS


Andrenilton Ferreira Silva
Artur Leal Carvalho Barros
Anita Jocelyne Marsaioli
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206011>

CAPÍTULO 2..... 14

ANÁLISE DE BIOMARCADORES NEUTROS EM SEDIMENTO DA FORMAÇÃO SERRA ALTA - PERMIANO (BACIA DO PARANÁ)


Lorena Tuane Gomes de Almeida
Ailton da Silva Brito
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206012>

CAPÍTULO 3..... 27

ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS SATURADOS E CAROTENOIDES AROMÁTICOS EM AMOSTRA DE FOLHELHO DAS CAMADAS BATATEIRA, BACIA DO ARARIPE


Artur Leal de Carvalho Barros
Andrenilton Ferreira Silva
Gustavo Rodrigues de Sousa Junior
André Luiz Durante Spigolon
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206013>

CAPÍTULO 4..... 42

APLICAÇÃO DOS CROMANS NA AVALIAÇÃO DA SALINIDADE E INFLUXO DE ÁGUA DOCE EM FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ

Laercio Lopes Martins
Caroline Adolphsson do Nascimento
Georgiana Feitosa da Cruz
Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro
Eliane Soares de Souza
Hans-Martin Schulz


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206014>

CAPÍTULO 5..... 59

AVALIAÇÃO DA ORIGEM E EVOLUÇÃO TÉRMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA REGISTRADA EM FÁCIES DA FORMAÇÃO IRATI AFETADAS POR INTRUSÕES ÍGNEAS (REGISTRO PERMIANO DA PORÇÃO NORTE DA BACIA DO PARANÁ), UTILIZANDO-SE BIOMARCADORES

Lucas Pinto Heckert Bastos
Danielle da Costa Cavalcante
Celma Jorge de Menezes


Carmen Lucia Ferreira Alferes
Debora Bonfim Neves da Silva
Andressa Oishi
René Rodrigues
Egberto Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206015>

CAPÍTULO 6..... 77

BIOMARCADORES PRESERVADOS EM CARBONATOS NEOPROTEROZOICOS REGISTRADOS NA FAZENDA ARRECIFE (FORMAÇÃO SALITRE) – BAHIA


Érika Gaspar Martins
Danielle da Costa Cavalcante
Debora Bonfim Neves da Silva
Egberto Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206016>

CAPÍTULO 7..... 94

CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES ÁCIDOS EM PETRÓLEOS BIODEGRADADOS: COMPARATIVO ENTRE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) E CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE EXTRAÇÃO CONTÍNUA


Georgiana Feitosa da Cruz
Lívia Carvalho Santos
Laercio Lopes Martins
Luana Pontes Gouveia
Alexsandro Araujo da Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206017>

CAPÍTULO 8..... 111

COMPOSTOS POLARES EM PETRÓLEO APLICADOS A PROCESSOS GEOCROMATOGRÁFICOS


Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda
Christian Rocque Souto Maior
Sidney Gonçalo de Lima
Gustavo Rodrigues de Sousa Júnior

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206018>

CAPÍTULO 9..... 123

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS INTERVALOS *OIL SHALE* PERMIANOS DA BACIA DO PARANÁ

Ailton da Silva Brito
Lorena Tuane Gomes de Almeida
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206019>

CAPÍTULO 10..... 133

ESTUDO *IN SILICO* DE ESTRUTURAS ASFALTÊNICAS UTILIZANDO DINÂMICA

MOLECULAR E TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE


Moisés Pereira de Araujo
Alexandre Araujo de Souza
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060110>

CAPÍTULO 11 146

OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM ROCHAS SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO CODÓ – CRETÁCEO (BACIA DO PARNAÍBA)


Edymilaís da Silva Sousa
Chribstian Dário Silva de Melo
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060111>

CAPÍTULO 12..... 161

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA SEPARAÇÃO DE COMPONENTES DE PETRÓLEOS BRASILEIROS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL


Georgiana Feitosa da Cruz
Jhonny Costa Carvalho
Lívia Carvalho Santos
Laercio Lopes Martins

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060112>

CAPÍTULO 13..... 180

CONTAMINANTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM SEDIMENTOS DO RIO PARNAÍBA, TERESINA – BRASIL


Analine Daiany Costa Andrade
Artur Leal de Carvalho Barros
Michel Ricardo de Barros Chaves
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060113>

CAPÍTULO 14..... 194

PRESERVAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS NO REGISTRO ESTRATIGRÁFICO E SUAS IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS

Ailton da Silva Brito

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060114>

SOBRE O ORGANIZADOR..... 210

ÍNDICE REMISSIVO..... 211

CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES ÁCIDOS EM PETRÓLEOS BIODEGRADADOS: COMPARATIVO ENTRE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) E CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE EXTRAÇÃO CONTÍNUA

Data de aceite: 01/01/2022

Georgiana Feitosa da Cruz

Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil
<https://orcid.org/0000-0003-2116-2837>

Lívia Carvalho Santos

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
Vitória, Espírito Santo, Brasil
<https://orcid.org/0000-0002-5400-1610>

Laercio Lopes Martins

Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil
<https://orcid.org/0000-0001-6216-990X>

Luana Pontes Gouveia

Instituto de Química (IQ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)
Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

Alexsandro Araujo da Silva

Instituto de Química (IQ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)
Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil
<https://orcid.org/0000-0003-1319-8135>

e seus níveis de biodegradação. Além disso, sua importância está associada ao fato de que uma parte das reservas de petróleo brasileiro consiste de óleo pesado ($API < 20^\circ$), com alta viscosidade e elevada acidez total. A determinação da acidez de óleos normalmente é feita por meio do método ASTM D 974, que fornece informação sobre o índice de acidez total (TAN, *total acid number*), mas não informa sobre sua composição a nível molecular, levando à necessidade de se investigar outros métodos para extração de ácidos. Neste contexto, este trabalho faz uma comparação entre dois métodos, a extração em fase sólida (SPE) e o uso de coluna de sílica quimicamente modificada com KOH (CKOH), com o intuito de comparar qual dos métodos é o mais eficiente na extração de ácidos. A partir dos resultados obtidos, observou-se que o método SPE apresentou maior rendimento no processo de extração de diferentes compostos, mas o CKOH foi o mais eficiente na extração de ácidos naftênicos que possuem maior aplicabilidade para diferenciação geoquímica de óleos e/ou são os que estão mais associados a problemas de corrosão nas refinarias de petróleo.

PALAVRAS-CHAVE: Petróleo; Biodegradação; Acidez total; Ácidos naftênicos, Extração em fase sólida.

RESUMO: Os ácidos naftênicos, encontrados em baixas concentrações no petróleo, são associados a problemas de corrosão na etapa de refino e podem fornecer informações de importância geoquímica, como a origem de óleos

CHARACTERIZATION OF ACID COMPONENTS IN BIODEGRADED PETROLEUM: COMPARISON BETWEEN SOLID-PHASE EXTRACTION (SPE) AND CONTINUOUS EXTRACTION COLUMN CHROMATOGRAPHY

ABSTRACT: Naphthenic acids, which are found in low concentrations in oil, are associated with corrosion problems in the refining stage and can provide important geochemical information, such as the origin of oils and their biodegradation extent. Furthermore, their importance is associated with the fact that part of the Brazilian oil reserves consists of heavy oil (API < 20°), with high viscosity and high total acidity. The determination of the acidity of oils is usually performed using the ASTM D 974 method, which provides information on the total acidity number (TAN), but does not inform about its molecular composition, leading to the need to investigate others methods for extracting acids. In this context, this work makes a comparison between two methods, the solid-phase extraction (SPE) and the use of a column of chemically modified silica with KOH (CKOH), in order to compare which of the methods is the most efficient in the extraction of acids. From the results obtained, it was observed that the SPE method presented higher yields in the extraction process of different compounds, however CKOH was the most efficient in the extraction of naphthenic acids, which have greater applicability for geochemical differentiation of oils and/or are the which are more associated with corrosion problems in oil refineries.

KEYWORDS: Petroleum; Biodegradation; Total acidity; Naphthenic acids; Solid-phase extraction.

1 | INTRODUÇÃO

A degradação microbiana de petróleo bruto no reservatório tem sido associada ao aumento da fração de compostos polares no óleo, contendo nitrogênio, enxofre, oxigênio e alguns metais, como níquel e vanádio (BARTH et al., 2004; COLATI et al., 2013). Estes compostos causam problemas durante a produção, armazenamento e refino do petróleo, incluindo corrosão, formação de emulsões, envenenamento de catalisadores, dentre outros (GRUBER et al., 2012 COLATI et al., 2013).

Dentre os componentes polares do petróleo, as duas classes mais comuns que contêm oxigênio são os ácidos naftênicos e os fenóis. Os ácidos naftênicos são definidos como os ácidos carboxílicos, que incluem uma ou mais estruturas de anel saturado, com cinco ou seis átomos de carbono cada (moléculas “a” na **Figura 1**). Compreendem uma mistura complexa com fórmula geral $C_n H_{2n+Z} O_2$ (Z pode ser igual a zero ou até mesmo um número negativo, que especifica uma série homóloga específica), com pesos moleculares <500. O nome “naftênicos” refere-se aos primeiros ácidos carboxílicos identificados no petróleo com estruturas cíclicas, no entanto atualmente ácidos naftênicos refere-se a todos os ácidos carboxílicos encontrados no petróleo, incluindo os lineares (ácidos n-alcanóicos; estrutura “b” na **Figura 1**; CLEMENTE et al., 2003; HAO et al., 2005; GRUBER et al., 2012; COLATI et al., 2013) Há também os ácidos terpanóicos tricíclicos, hopanóicos e esteranóicos, gerados a partir da biodegradação dos terpanos tricíclicos, hopanos e

esteranos, respectivamente (SILVA, 2008; CRUZ e MARSAIOLI, 2012), exemplificados na **Figura 1**.

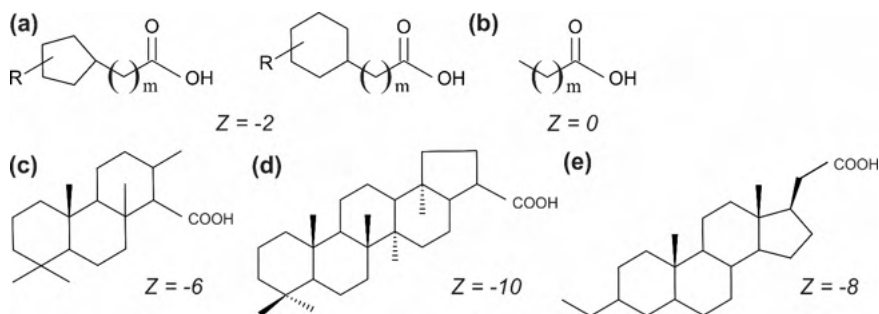


Figura 1. Exemplos de compostos ácidos presentes no petróleo (SILVA, 2008; GRUBER et al., 2012): ácidos monocíclicos com anéis de cinco e seis carbonos (a); ácidos lineares (b); alguns biomarcadores ácidos, tais como terpanóicos tricíclicos (c), hopanóicos (d) e esteranoícos (e).

Os ácidos naftênicos têm uma composição heterogênea, pois além de representarem um percentual muito pequeno nas matrizes petrolíferas, ao serem extraídos carregam outros compostos considerados impurezas e de difícil remoção, que estão intimamente relacionados à fonte geradora do petróleo. Entre essas impurezas estão os fenóis, mercaptanas e tiofenóis, que são responsáveis por algumas características do extrato ácido como, por exemplo, o odor (CLEMENTE e FEDORAK, 2005; GRUBER et al., 2012).

O estudo dos ácidos naftênicos é relevante, tanto do ponto de vista analítico como da tecnologia de refino do petróleo, pois além de apresentar concentrações baixíssimas, pertencem a uma matriz complexa de grande interesse econômico (uma parte das reservas de petróleo descobertas em território brasileiro consiste de óleo pesado de baixo grau API, alta viscosidade e elevada acidez total; JONES et al., 2001; GRUBER et al., 2012; MARTINS et al., 2018). Além disso, parâmetros moleculares que podem ser obtidos a partir desses compostos ácidos podem contribuir para ampliar o conhecimento geoquímico de petróleos biodegradados, uma vez que informações como origem, maturidade térmica e ambiente deposicional já não poderiam ser obtidas por uso dos componentes saturados devido à depleção dos hidrocarbonetos neste tipo de petróleo (HEADLEY et al., 2004; FAFET et al., 2008; RODGERS e McKENNA, 2011).

Os componentes ácidos, especialmente os de cadeia longa, são os principais constituintes dos lipídios em organismos vivos, e sua presença em amostras geológicas pode ser associada a precursores planctônicos, bactérias, fitoplânctons e outros organismos marinhos (SCHAEFFER et al., 1993). Assim, considerando o potencial largamente inexplorado de ferramentas geoquímicas baseadas nesses compostos polares, muitos grupos de pesquisa têm intensificado estudos sobre ácidos presentes em amostras de origem geológica (NASCIMENTO et al., 1999; GALIMBERTI et al., 2000; KIM et al., 2005;

VAZ, 2011; GRUBER et al., 2012; MARTINS et al., 2017b; MARTINS et al., 2021).

A presença qualitativa desses compostos no petróleo pode ser indicada pela medida padrão do índice de acidez total (do inglês TAN - Total Acid Number), que é determinado por titulação não aquosa (ASTM664-89) e fornece a acidez como a quantidade de hidróxido de potássio, em mg, necessária para neutralizar os ácidos presentes em 1 g de óleo bruto (BARTH et al., 2004). O TAN pode ser indicativo da atividade corrosiva da amostra, contudo, nada acrescenta quanto à qualidade do petróleo e à natureza dos ácidos presentes (composição molecular) (JONES et al., 2001), levando à necessidade de se investigar outros métodos para extração de ácidos.

Os grandes progressos na instrumentação analítica e o desenvolvimento de técnicas de extração mais robustas possibilitaram a detecção e identificação dos ácidos naftênicos provenientes do petróleo. Nos últimos anos, a técnica de espectrometria de massas com ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS - *Fourier transform-ion cyclotron resonance mass spectrometry*) aliada à técnica de ionização por electrospray (ESI) tem sido utilizada para a análise de ácidos naftênicos em óleo cru por infusão direta da amostra, sem necessidade de derivatização (KIM et al., 2005; SMITH et al., 2008). Apesar de esta técnica possibilitar a identificação da classe correta de compostos heteroatômicos (polares) de milhares de espécies presentes no petróleo com altíssima resolução, vale ressaltar que esta especificação de classes é realizada sem a utilização de separação cromatográfica (VAZ, 2011). Ressalta-se que a escolha da técnica depende do objetivo de cada pesquisador.

Dentro deste contexto, neste trabalho foi proposto uma comparação entre dois métodos, a extração em fase sólida (SPE) e o uso de coluna de sílica quimicamente modificada com KOH (CKOH), com o intuito de comparar qual dos métodos é o mais eficiente na extração de ácidos presentes no petróleo.

2 | METODOLOGIA

2.1 Amostras

As amostras de petróleo pesado selecionadas para o presente estudo são provenientes de três bacias sedimentares brasileiras: oito óleos da Bacia de Campos (C01, C04, C05, C07, C08, C10, C11 e C12); um óleo da Bacia do Recôncavo (R03); e um óleo da Bacia do Espírito Santo (E01), proveniente da porção onshore da bacia. A **Tabela 1** apresenta a classificação destas amostras quanto a densidade (API), e quanto ao nível de biodegradação avaliado em trabalhos anteriores (MARTINS et al., 2017a; MARTINS et al., 2018).

Amostra	API	Classificação API ¹	Nível de biodegradação ²
C01	16,7	Extrapesado	Moderado
C04	20,7	Pesado	Moderado
C05	19,7	Pesado	Pesado
C07	19,9	Pesado	Moderado
C08	19,2	Pesado	Severo
C10	19,3	Pesado	Severo
C11	20,3	Pesado	Moderado
C12	21,1	Pesado	Moderado
E01	14,0	Asfáltico	Mistura Leve/Severo
R03	20,9	Pesado	Severo

Tabela 1. Classificação dos óleos utilizados neste trabalho quanto o grau API e quanto o nível de biodegradação.

¹FARAH et al., 2014; ²MARTINS et al., 2017a; MARTINS et al., 2018.

2.2 Índice de Acidez Total (TAN)

Para determinação do número de acidez total utilizou-se o método padrão ASTM D664. Esta análise foi realizada em um equipamento de titulação potenciométrica 809 Titrande com agitador magnético 801 Stirrer, ambos da Metrohm. A determinação deste índice consistiu da titulação potenciométrica de 2 g das amostras de óleo com solução de KOH 0,1 N em isopropanol, utilizando eletrodo indicador de vidro e eletrodo de referência de calomelano, onde a quantificação foi feita pelo consumo do KOH.

2.3 Separação por coluna cromatográfica de extração contínua (CKOH)

A coluna utilizada na extração por CKOH foi preparada utilizando cerca de 15 g de sílica gel 60 da Merck com granulometria de 70-230 mesh, previamente ativada a 120 °C por 4h. Em seguida, preparou-se uma solução de KOH (2,0 g) em álcool isopropílico (40 mL) à temperatura de 50 °C e sob agitação constante até total dissolução do soluto. Após resfriar, a solução de KOH foi adicionada à sílica, agitada e mantida em repouso por 2 h. A solução de sílica impregnada com KOH foi transferida para a coluna cromatográfica, de modo que se formasse um recheio contínuo e uniforme. A extração foi realizada por extração contínua com éter etílico por 24 h (para extração dos compostos neutros) e posteriormente com 5% de ácido fórmico em éter etílico, também por 24 h (para extração dos compostos ácidos; **Figura 2**). Após remoção do solvente e do ácido fórmico em rotaevaporador, o extrato foi

levado ao dessecador por 24 h, e sua massa determinada.

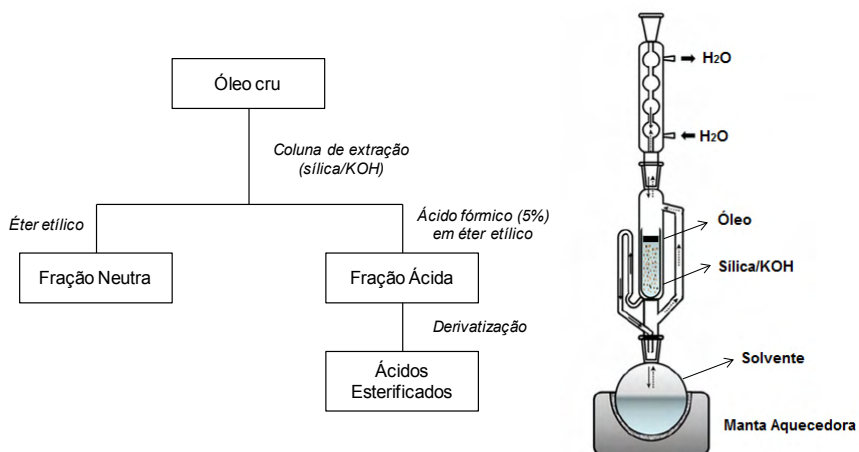


Figura 2. Representação da extração contínua das frações neutra e ácida do petróleo.

2.4 Separação cromatográfica por Extração em Fase Sólida (SPE)

Para a extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) foram utilizados cartuchos de fase sólida contendo $\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+\text{CH}_3$ (500 mg/6mL, DSC SAX, Supelco). Eles foram inicialmente condicionados através de eluição com 5 mL de hexano. Com o auxílio do mesmo solvente, transferiram-se as amostras para as colunas SPE. A fração neutra foi eluída com 4 mL de hexano e com 4 mL de diclorometano, sendo que posteriormente o cartucho foi seco com fluxo de gás N_2 . A fração ácida foi eluída com 6 mL de éter dietílico acidificado com 2% (v/v) de ácido fórmico. Todo o processo de extração foi realizado sob vácuo, com vazão controlada em sistema manifold, de modo que o tempo de eluição fosse eficiente para o processo de extração e separação das classes apolares (neutra) e polares (ácida; **Figura 3**). Após remoção do solvente e do ácido fórmico em rotaevaporador, o extrato foi levado ao dessecador por 24 h, e sua massa determinada.

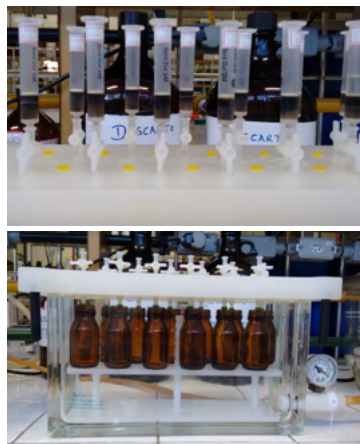
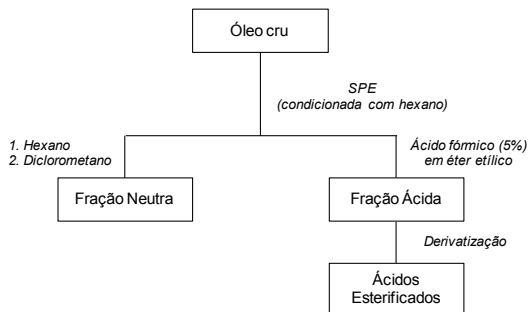


Figura 3. Representação da extração por SPE das frações neutra e ácida do petróleo.

2.5 Derivatização e análise por CGAR/EM

Para a análise por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (CGAR/EM), as frações ácidas obtidas por CKOH e SPE foram primeiramente derivatizadas a ésteres metílicos (**Figuras 2 e 3**) utilizando diazometano como agente derivatizante. Após evaporação do solvente, utilizou-se diclorometano (2 mL) na redissolução das frações ácidas esterificadas para posterior análise por CG/EM.

As análises foram realizadas utilizando um CGAR (456-GC, Bruker Daltonics Inc) acoplado a um espectrômetro de massas TQ-EM (Sciex MS-TQ, Bruker Daltonics Inc.) em modo de varredura de corrente total de íons (TICC) e, posteriormente, a obtenção de cromatogramas específicos através da extração de íons (EIC), com a programação de temperatura (para análise de parafinas e componentes ácidos) de 80 °C (2 min) a 270 °C à 40 °C min⁻¹ e de 270 °C a 300 °C à 10 °C min⁻¹, com isoterma de 25 min. A injeção foi realizada a 280 °C em modo *splitless*, e a separação cromatográfica em coluna capilar BR5-MS (Bruker Daltonics, Inc), de dimensões 30,0 m x 0,25 mm x 0,25 μm, com linha de transferência (EM) a 250 °C.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os óleos avaliados neste trabalho são considerados pesados a asfáltico, apresentando API variando de 14,0 a 21,1 (FARAH et al., 2014). Martins et al. (2017a) e Martins *et al.* (2018) ao investigarem a qualidade destes óleos, classificaram-os com nível de biodegradação elevados, coerente com o grau API, sendo as amostras C01, C04, C07, C11 e C12 classificados com nível de biodegradação moderado (PM 3, na escala de Peters e Moldowan), as amostras C05, C08 e C10 com nível de biodegradação pesado (PM 4-5), a amostra R03 com nível severo (PM 6-10), e por fim, a amostra E01 como mistura de óleos,

sendo um deles severamente biodegradado (**Tabela 1**).

A **Tabela 2** apresenta as quantidades iniciais de óleo bruto e a quantidade de ácidos obtidos após a extração utilizando as metodologias de separação em cartuchos de extração por fase sólida (SPE) e separação em coluna cromatográfica de extração contínua (CKOH).

Amostra	m (g) de óleo (SPE)	m (g) de ácidos (SPE)	Razão $\frac{m_{\text{ácidos_SPE}}}{m_{\text{óleo}}}$	m (g) de óleo (CKOH)	m (g) de ácidos (CKOH)	Razão $\frac{m_{\text{ácidos_CKOH}}}{m_{\text{óleo}}}$
C01	0,1190	0,0080	0,067	1,0650	0,0723	0,0679
C04	0,1021	0,0149	0,146	1,1000	0,0648	0,0589
C05	0,1011	0,0139	0,137	1,2000	0,0592	0,0493
C07	0,1002	0,0138	0,138	1,1000	0,0551	0,0501
C08	0,1031	0,0113	0,110	1,1000	0,0570	0,0518
C10	0,1070	0,0148	0,138	1,0570	0,0860	0,0814
C11	0,1020	0,0004	0,004	1,1200	0,0575	0,0513
C12	0,1180	0,0158	0,134	1,0730	0,0719	0,0670
E01	0,1150	0,0058	0,050	1,1640	0,0990	0,0850
R03	0,1030	0,0063	0,061	1,0480	0,0677	0,0646

Tabela 2. Massas de óleo pesadas para extração e obtenção de ácidos por SPE e CKOH.

Além do API, o TAN é um parâmetro rotineiramente avaliado pela indústria de óleo e gás. Apesar de diversos tipos de compostos oxigenados serem encontrados no petróleo, os mais importantes são os que conferem a acidez. Por isso, em vez da determinação do teor de oxigênio no petróleo, faz-se essa determinação da acidez total (FARAH et al., 2014). Em geral considera-se petróleos ácidos, com alto potencial de corrosão, aqueles com TAN maior que 0,5 mg de KOH/g de óleo (SLAVCHEVA et al., 1999; TERRA et al., 2014; DIAS et al., 2014). A **Figura 4** apresenta a classificação das amostras de óleo avaliadas no presente estudo de acordo com o TAN, onde se pode observar que todas as amostras foram consideradas de elevada acidez (MARTINS et al., 2018). VAZ et al. (2013) já haviam observado esse comportamento para óleos de bacias brasileiras, nos quais dos 27 óleos analisados em seu trabalho, apenas oito tiveram o TAN menor que 0,5 mg de KOH/g de óleo.

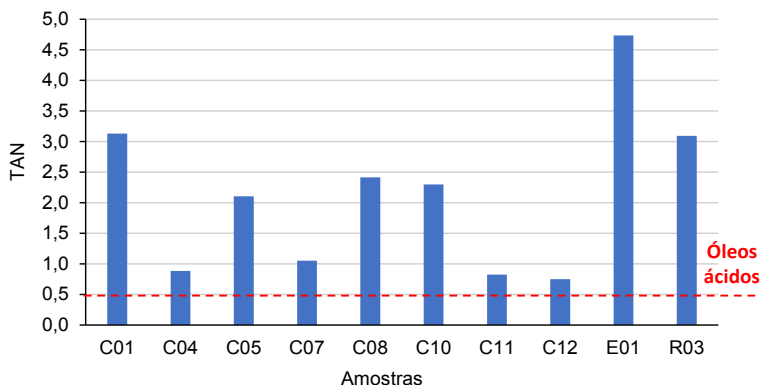


Figura 4. Gráfico de barras dos valores do TAN das amostras utilizadas no presente trabalho. Note que todos os óleos são considerados de elevada acidez (acima de 0,5 mg de KOH/g de óleo).

O perfil cromatográfico da varredura de corrente total de íons (TIC, *Total ion current*) de um óleo constitui sua impressão digital, sendo uma das primeiras indicações da biodegradação do óleo (uma vez que os compostos lineares são os mais abundantes em óleos não biodegradados e os primeiros a serem consumidos pelo ataque bacteriano; CRUZ e MARSALOLI, 2012).

A análise de varredura TIC por CGAR-EM das amostras de petróleo selecionadas forneceu cromatogramas de íons totais com perfis característicos de óleos: i) moderadamente biodegradados (para os óleos C04 e C07), apresentando número de carbonos variando de C_{13} a C_{35} (**Figura 5**), onde se observa a distribuição de vários picos intensos atribuídos à série homóloga de hidrocarbonetos lineares, com diminuição relativa dos hidrocarbonetos mais pesados ($>C_{25}$) e, ii) biodegradados severamente (para os óleos C05 e C08), devido à diminuição da concentração dos hidrocarbonetos entre C_{13} e C_{35} (**Figura 5**), com queda significativa da concentração dos hidrocarbonetos mais pesados ($>C_{20}$). No óleo C08, observa-se um significativo aumento da concentração dos terpanos tricíclicos e pentacíclicos (**Figura 6**) na região entre 15 a 50 minutos devido à diminuição da concentração dos hidrocarbonetos lineares, quando comparados aos óleos (C04 e C07).

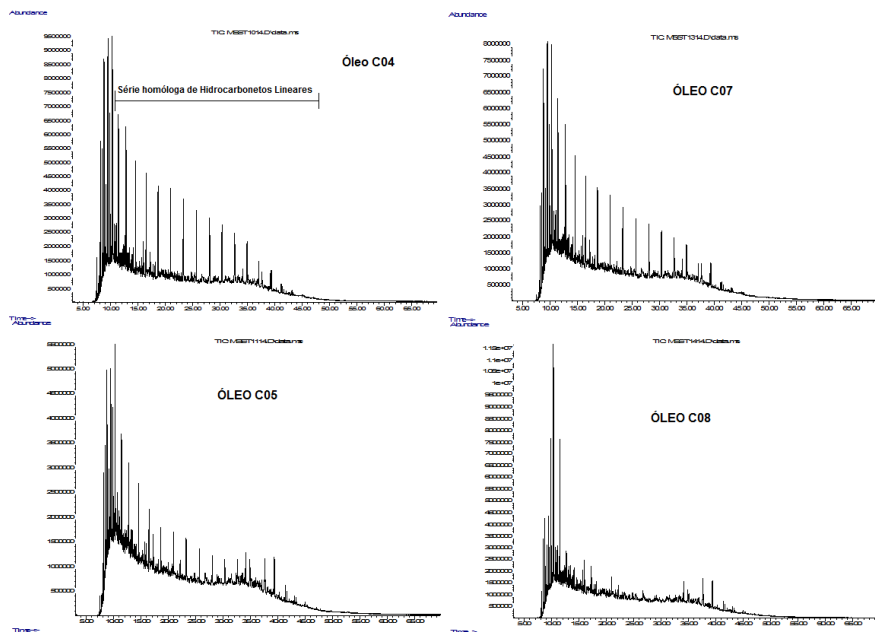


Figura 5. Perfil cromatográfico de varredura de corrente total de íons das amostras de óleo C04, C05, C07 e C08, obtidos por CGAR-EM.

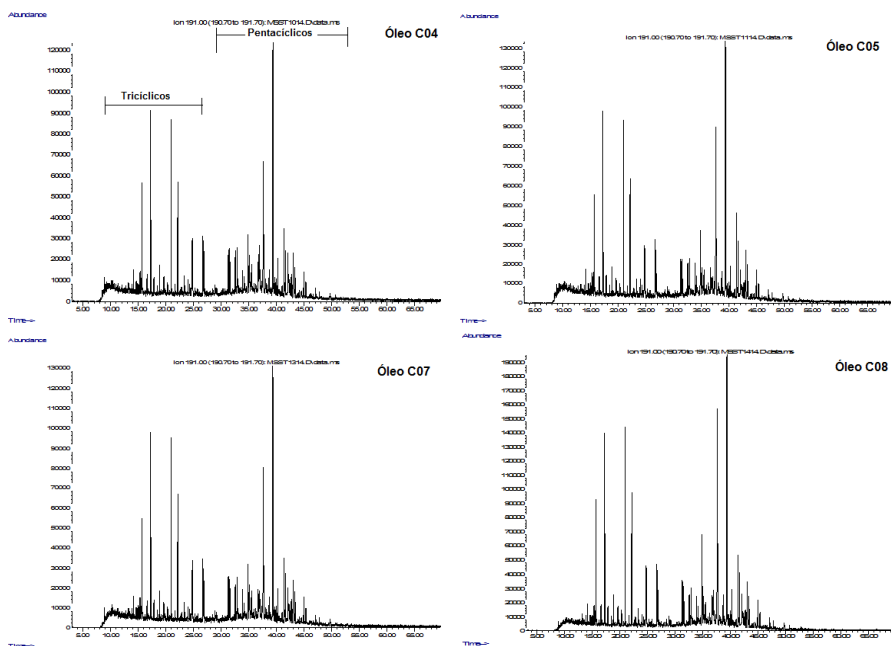


Figura 6. Cromatograma de íons reconstruídos em m/z 191 da fração F1 das amostras de óleo C04, C05, C07 e C08 obtidos por CGAR-EM.

Os maiores níveis de biodegradação para as amostras C05 e C08 são consistentes com os valores das razões $Pr/n-C17$ e $Ft/n-C18$ desses óleos (SANTOS et al., 2018).

Os ácidos extraídos das amostras C04, C05, C07 e C08 foram analisados em infravermelho antes e após serem transformados em seus respectivos ésteres metílicos. Foi possível observar a vibração de deformação axial da carbonila em 1711 cm^{-1} para os ácidos e 1740 cm^{-1} para os ésteres derivados de ácidos. Verificou-se também a ausência da deformação axial da ligação O-H entre $3300-2500\text{ cm}^{-1}$, relativo ao grupo hidroxila presente na estrutura do ácido.

Os componentes ácidos presentes nas amostras, após processo de esterificação, foram analisados como ésteres metílicos por CGAR-EM, utilizando a técnica de varredura de corrente total de íons. Em seguida procedeu-se à reconstrução de cromatograma de íons extraídos através do íon-fragmento com relação m/z 74, proveniente do rearranjo de McLafferty (**Figura 7**) nos ésteres de ácidos graxos.

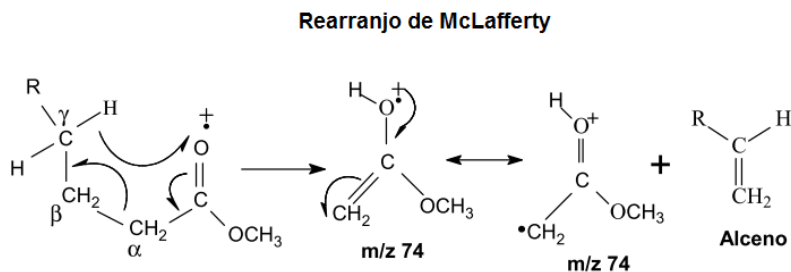


Figura 7. Rearranjo de McLafferty mostrando a formação do íon-fragmento com relação m/z 74 para os ésteres lineares.

Na análise da fração ácida de cada óleo obtida através da extração por SPE, detectou-se apenas a presença dos ácidos hexadecanóico (C_{16}) e octadecanóico (C_{18}) nas respectivas frações ácidas esterificadas (**Figura 8**), apresentando maior concentração no óleo C08.

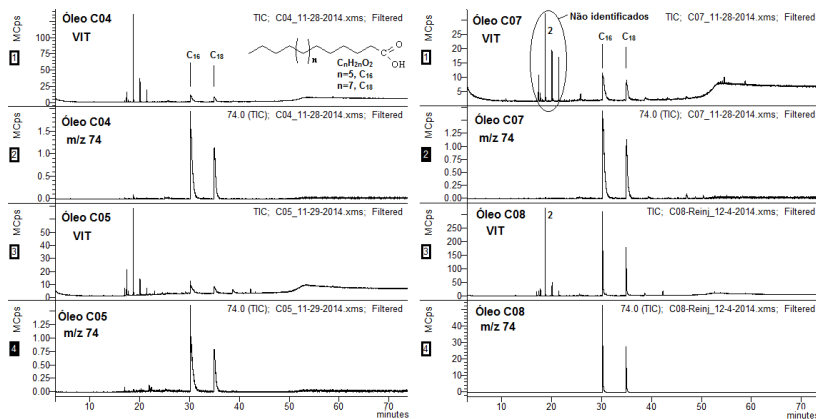


Figura 8. Perfil cromatográfico de varredura de corrente total de íons e íon extraído em m/z 74 obtido da análise por CGAR-EM para fração ácida esterificada (obtida por SPE) dos óleos C04, C05, C07 e C08.

Sugere-se que estes ácidos carboxílicos de cadeia C_{16} (hexadecanóico) e C_{18} (octadecanóico), também conhecidos como palmítico e esteárico, respectivamente, sejam provenientes das bactérias que atuam na formação do petróleo, uma vez que os mesmos são predominantes nas demais amostras com diferentes níveis de biodegradação. De acordo com Breger (1960), esses ácidos n-alcanóicos são os mais abundantes em amostras de óleos e sedimentos, sendo indicativos de atividade microbiana recente, como por exemplo, algum tipo de contaminação por microrganismos devido ao mal armazenamento das amostras em laboratório (BREGGER, 1960). Por outro lado, Volkman (2006) atribui a presença de ácidos com número par de carbonos de C_6 a C_{26} em sedimentos recentes como sendo provenientes de bactérias, microalgas, plantas superiores e fauna marinha, podendo ser, portanto, utilizados para diferenciar essas amostras quanto à origem desses componentes.

O óleo C08 foi o que apresentou maior concentração desses ácidos n-alcanóicos, indicando maior biodegradação consistente com os dados apresentados na fração neutra, bem como com o baixo conteúdo de n-alcanos observado (Figura 5) e com os maiores valores das razões $Pr/n-C17$ e $Fi/n-C18$ obtidos (SANTOS et al., 2018). De acordo com a literatura, amostras de origem marinha apresentam predominância dos ácidos de baixa massa molecular C_{16} e C_{18} (JAFFÉ e GALLARDO, 1993). Isso corrobora com a classificação de paleoambiente deposicional sugerido para o óleo C08 (SANTOS et al., 2018).

Vale ressaltar que estes ácidos podem apresentar um perfil de distribuição e abundância diferentes em óleos de mesma origem, devido a possível incorporação da matéria orgânica imatura nos óleos e fracionamento durante a migração (RODRIGUES et al., 2000), o que pode influenciar a avaliação do nível de biodegradação dessas amostras.

Outros componentes ácidos, como os derivados de ácidos ciclohexanóicos (mono

e dissubstituídos), os ácidos lineares ramificados e os derivados ácidos terpanícos (tricíclicos e pentacíclicos) também foram investigados, porém não foram detectados em nenhuma das frações ácidas extraídas por SPE, motivo pelo qual resolveu-se utilizar a metodologia de fracionamento por CKOH.

Na análise da fração ácida de cada óleo obtida por meio da extração CKOH, também se detectou a presença majoritária dos ácidos hexadecanóico (C_{16}) e octadecanóico (C_{18}) nas respectivas frações ácidas esterificadas (**Figura 9**), novamente com maior concentração no óleo C08 (como obtido na extração por SPE). Entretanto, pela análise cromatográfica, foi possível identificar a série homóloga de ácidos lineares e ramificados, o que não havia sido observado por SPE.

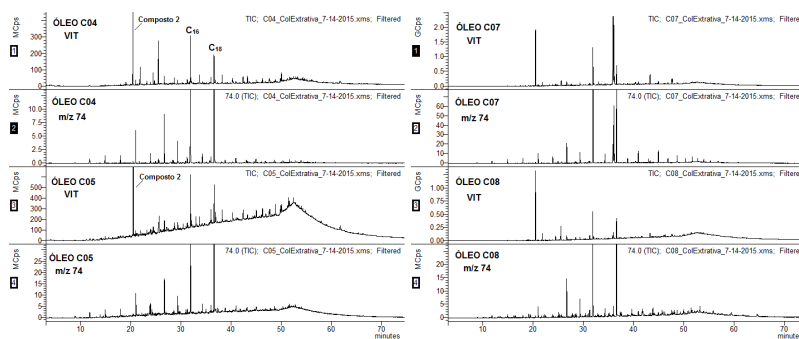


Figura 9. Perfil cromatográfico de varredura de corrente de íons totais e íon extraído em m/z 74 obtido da análise por CGAR-EM da fração ácida esterificada (obtida por CKOH) dos óleos C04, C05, C07 e C08.

Ambas as técnicas de extração apresentaram a presença de quatro compostos ainda não identificados (**Figura 8**). Pela análise de seus respectivos espectros de massas na biblioteca NIST, sugere-se que sejam compostos derivados de alquil-benzenos.

Outro detalhe importante observado na avaliação dos componentes presentes na fração ácida obtida por CKOH é a presença de hidrocarbonetos lineares que não foram eluídos completamente durante a primeira etapa do fracionamento da amostra, apresentando-se como interferentes no processo de avaliação dos componentes ácidos. Isto pode ter influenciado o rendimento de extração pela técnica CKOH, visto que pelo método SPE obteve-se maior recuperação de compostos, com rendimento variando de 11 a 14%, enquanto pelo método CKOH houve menor recuperação, com rendimento variando de 2 a 4%.

O método SPE, apesar de ter apresentado maior rendimento na extração, foi mais eficiente no processo de remoção total de hidrocarbonetos lineares e na adsorção e separação de alquilfenóis e ácidos graxos lineares C_{16} e C_{18} . Já o método CKOH, mesmo com menor rendimento, foi mais eficiente na extração de ácidos lineares, ramificados e

cíclicos, que apresentam maior significância geoquímica e são os principais causadores de corrosão naftênica.

4 | CONCLUSÕES

O estudo da fração ácida revelou a presença de série homóloga de ácidos lineares, com predominância dos ácidos hexadecanóico (C_{16}) e octadecanóico (C_{18}), somente nas quatro amostras analisadas que foram extraídas por CKOH, além da presença de ácidos lineares ramificados em baixas concentrações. Além disso, se encontram presentes nestas frações outros componentes ainda não identificados, mas que devido a estudos preliminares e de comparação espectral, mostram ser estruturas cíclicas aromáticas e não aromáticas, podendo ser componentes ácidos ou neutros. Por outro lado, tais compostos não foram preliminarmente detectados nas frações ácidas provenientes da extração por SPE, o que mostra baixa capacidade de adsorção dos componentes ácidos graxos lineares, bem como os demais que se mostraram presentes nas frações obtidas por CKOH.

Sendo assim, a partir dos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se que o processo de extração de componentes ácidos lineares, ramificados e cíclicos teve melhor eficiência utilizando a técnica de extração por CKOH, enquanto que a técnica de utilização de SPE com fase estacionária de amino quaternário suportado sobre sílica, só foi eficiente no processo de remoção total dos hidrocarbonetos lineares presentes nos óleos e na adsorção e separação de alquil-fenóis e ácidos graxos lineares C_{16} e C_{18} , onde nestes, muito provavelmente devido a sua alta concentração nas amostras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Professor Carlos Alberto da Silva Riehl do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela disposição do equipamento para determinação do TAN e pela supervisão durante a realização das análises. Os autores agradecem, ainda, à CAPES, ao PRH-ANP e à FAPERJ (Processos N° E-26/210.760/2019 e E-26/210.163/2021), pelos auxílios concedidos ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Reservatório e de Exploração (PPGERE).

REFERÊNCIAS

- BARTH, T., HØILAND, S., FOTLAND, P., ASKVIK, K.M., PEDERSEN, B.S., BORGUND, A.E., 2004. **Acidic compounds in biodegraded petroleum.** *Organic Geochemistry*, v. 35, p. 1513–1525.
- BREGER, I.A., 1960. **Diagenesis of metabolites and a discussion of the origin of petroleum hydrocarbons.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 19, p. 297–308.
- CLEMENTE, J.S., FEDORAK, P.M., 2005. **A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids.** *Chemosphere*, v. 60, p. 585–600.
- CLEMENTE, J.S., PRASAD, N.G., MACKINNON, M.D., FEDORAK, P.M., 2003. **A statistical comparison of naphthenic acids characterized by gas chromatography–mass spectrometry.** *Chemosphere*, v. 50, p. 1265–1274.
- COLATI, K.A.P., DALMASCHIO, G.P., CASTRO, E.V.R.DE, GOMES, A.O., VAZ, B.G., ROMÃO, W., 2013. **Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in Brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS).** *Fuel*, v. 108, p. 647–655.
- CRUZ, G.F., MARSAIOLI, A.J., 2012. **Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios.** *Química Nova*, v. 35, p. 1628–1634.
- DIAS, H.P., PEREIRA, T.M.C., VANINI, G., DIXINI, P.V., CELANTE, V.G., CASTRO, E.V.R., VAZ, B.G., FLEMING, F.P., GOMES, A.O., AQUÍJE, G.M.F.V., ROMÃO, W., 2014. **Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy.** *Fuel*, v. 126, p. 85-95.
- FAFET, A., KERGALL, F., DA SILVA, M., BEHAR, F., 2008. **Characterization of acidic compounds in biodegraded oils.** *Organic Geochemistry*, v. 39, p. 1235-1242.
- FARAH, M.A., 2014. **O Petróleo.** BRASIL, N.I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M., eds., 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, cap. 2.
- GALIMBERTI, R., GHISELLI, C., CHIARAMONTE, M.A., 2000. **Acidic polar compounds in petroleum: a new analytical methodology and applications as molecular migration indices.** *Organic Geochemistry*, v. 31, p. 1375–1386.
- GRUBER, L.D.A., DAMASCENO, F.C., CARAMÃO, E.B., JACQUES, R.A., GELLER, A.M., CAMPOS, M.C.V.DE., 2012. **Ácidos naftênicos no petróleo.** *Química Nova*, v. 35, p. 1423–1433.
- HAO, C., HEADLEY, J.V., PERU, K.M., FRANK, R., YANG, P., SOLOMON, K.R., 2005. **Characterization and pattern recognition of oil–sand naphthenic acids using comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry.** *Journal of Chromatography A, Mass Spectrometry: Innovation and Application. Part IV.* v. 1067, p. 277–284.
- HEADLEY, J.V., McARTIN, D.W., 2004. **A Review of the Occurrence and Fate of Naphthenic Acids in Aquatic Environments, Journal of Environmental Science and Health, Part A,** v. 39, 1989-2010.
- JAFFÉ, R., GALLARDO, M.T., 1993. **Application of carboxylic acid biomarkers as indicators of biodegradation and migration of crude oils from the Maracaibo Basin, Western Venezuela.** *Organic Geochemistry*, v. 20, p. 973–984.
- JONES, D.M., WATSON, J.S., MEREDITH, W., CHEN, M., BENNETT, B., 2001. **Determination of naphthenic acids in crude oils using nonaqueous ion exchange solid-phase.** *Analytical Chemistry*, v. 73, p. 703–707.

KIM, S., STANFORD, L.A., RODGERS, R.P., MARSHALL, A.G., WALTERS, C.C., QIAN, K., WENGER, L.M., MANKIEWICZ, P., 2005. **Microbial alteration of the acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.** *Organic Geochemistry*, v. 36, p. 1117–1134.

MARTINS, L.L., ANGOLINI, C.F.F., CRUZ, G.F.DA, MARSAIOLI, A.J., 2017b. **Characterization of Acidic Compounds in Brazilian Tar Sand Bitumens by LTQ Orbitrap XL: Assessing Biodegradation Using Petroleomics.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, p. 848-857.

MARTINS, L.L., PUDENZI, M.A., DA CRUZ, G.F., NASCIMENTO, H.D.L., EBERLIN, M.N., 2017a. **Assessing biodegradation of Brazilian crude oils via characteristic profiles of O1 and O2 compound classes: petroleomics by negative-ion mode electrospray ionization Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.** *Energy & Fuels*, v. 31, p. 6649-6657.

MARTINS L.L., SILVA, P.F., DA CRUZ, G.F., PUDENZI, M.A., EBERLIN, M.N., RIEHL, C.A., SOUZA, D., 2018. **Estudo da Acidez Naftênica e Potencial Corrosivo de Petróleos Brasileiros por ESI(-) FT-ICR MS.** *Revista Virtual de Química*, v. 10, p. 625-640.

MARTINS, L.L., SCHULZ, H.-M., NOAH, M., POETZ, S., SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P., DA CRUZ, G.F., 2021. **New paleoenvironmental proxies for the Irati black shales (Paraná Basin, Brazil) based on acidic NSO compounds revealed by ultra-high resolution mass spectrometry.** *Organic Geochemistry*, v. 151, 104152.

NASCIMENTO, L.R., REBOUÇAS, L.M.C., KOIKE, L., REIS, F.DE A.M., SOLDAN, A.L., CERQUEIRA, J.R., MARSAIOLI, A.J., 1999. **Acidic biomarkers from Albacora oils, Campos Basin, Brazil.** *Organic Geochemistry*, v. 30, p. 1175–1191.

RODGERS, R.P., MCKENNA, A.M., 2011. **Petroleum analysis.** *Analytical Chemistry*, v. 83, p. 4665-4687.

RODRIGUES, D.C., KOIKE, L., REIS, F.D.A.M., ALVES, H.P., CHANG, H.K., TRINDADE, L.A.; MARSAIOLI, A.J., 2000. **Carboxylic acids of marine evaporitic oils from Sergipe-Alagoas Basin, Brazil.** *Organic Geochemistry*, v. 31, p. 1209–1222.

SANTOS, L.C., CRUZ, G.F., ÁVILA, B.M.F., PEREIRA, V.B., AZEVEDO, D.A., 2018. **Exploratory Analysis of Campos Basin Crude Oils via Geochemical Parameters by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry.** *Energy&Fuels* 32, 10321-10332.

SCHAEFFER, P., FACHE-DANY, F., TRENDEL, J.M.; ALBRECHT, P., 1993. **Polar constituents of organic matter rich marls from evaporitic series of the Mulhouse basin.** *Organic Geochemistry*, v. 20, p. 1227–1236.

SILVA, A.A.DA., 2008. **Estudos Geoquímicos com Evidências Paleoambientais, Maturação e Biodegradação dos Óleos de Diferentes Origens da Bacia Potiguar, Brasil. Síntese de Biomarcadores de Esteróis.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas.

SLAVCHEVA, E., SHONE, B., TURNBULL, A., 1999. **Review of naphthenic acid corrosion in oil refining.** *British Corrosion Journal*, v. 34, p. 125–131.

SMITH, D.F., SCHAUB, T.M., KIM, S., RODGERS, R.P., RAHIMI, P., TECLEMARIAM, A., MARSHALL, A.G., 2008. **Characterization of Acidic Species in Athabasca Bitumen and Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil by Negative-Ion ESI FT-ICR MS with and without Acid-Ion Exchange Resin Prefractionation.** *Energy&Fuels*, v. 22, p. 2372-2378.

TERRA, L.A., FILGUEIRAS, P.R., TOSE, L.V., ROMÃO, W., DE SOUZA, D.D., DE CASTRO, E.V.R., DE OLIVEIRA, M.S.L., DIAS, J.C.M., POPPI, R.J., 2014. **Petroleomics by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry coupled to partial least squares with variable selection methods: prediction of the total acid number of crude oils.** *Analyst*, v. 139, p. 4908-4916.

VAZ, B.G., SILVA, R.C., KLITZKE, C.F., SIMAS, R.C., NASCIMENTO, H.D.L., PEREIRA, R.C.L., GARCIA, D.F., EBERLIN, M.N., AZEVEDO, D.A., 2013. **Assesing biodegradation in the Llanos Orientales crude oils by electrospray ionization ultrahight resolution and accuracy Fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis.** *Energy & Fuels*, v. 27, p. 1277-1284.

VAZ, B. G., 2011. **Petroleômica por FT-ICR MS: desvendando a composição de polares do petróleo e derivados.** Campinas: Biblioteca Digital da Unicamp.

VOLKMAN, J.K., 2006. **Lipid Markers for Marine Organic Matter.** *The Handbook of Environmental Chemistry*, v. 2, Part N, p. 27–70.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Acidez total 93, 95, 96, 97, 100

Ácidos naftênicos 93, 94, 95, 96, 107, 116

Alquildibenzotiofenos 145, 150

Alquilfenantrenos 145, 148, 149, 150

Análise SARA 161, 166

Asfalteno 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 140, 141, 163, 166, 168

B

Bacia de São Luís 1, 2, 6, 11, 12

Bacia do Paraná 4, 5, 14, 15, 16, 17, 18, 23, 24, 25, 26, 42, 46, 47, 48, 56, 57, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 72, 73, 74, 75, 122, 123, 125, 130, 198, 199

Biodegradação 3, 7, 15, 93, 94, 96, 97, 99, 101, 103, 104, 107, 108, 112, 113, 115, 119, 133, 142, 150, 152, 162, 164, 167, 168, 169, 177, 183, 204, 206, 209

Biomarcadores 2, 3, 4, 5, 1, 2, 3, 14, 15, 16, 19, 21, 23, 28, 38, 49, 59, 60, 61, 66, 73, 76, 77, 79, 80, 87, 88, 89, 95, 108, 111, 115, 118, 122, 126, 127, 132, 133, 134, 135, 137, 139, 141, 142, 143, 144, 146, 148, 152, 159, 160, 162, 193, 197, 199, 200, 201, 203, 204, 206, 209

Biomarcadores aromáticos 159

Biomarcadores saturados 28, 49, 59, 61, 76

C

Camadas batateiras 27, 28, 29, 30, 38

Carotenoides aromáticos 4, 27, 28, 38, 39, 145, 153, 155

Contaminação ambiental 179

Cretáceo 6, 1, 6, 12, 40, 64, 117, 120, 122, 145, 195

Cromatografia líquida 6, 48, 66, 80, 160, 161, 162, 163, 166, 171

D

DFT 132, 135, 136, 142

Dibenzotiofenos 111, 145, 150, 151

E

Extração em fase sólida 5, 93, 96, 98

F

Folhelho rico em carbono orgânico 193

Folhelhos betuminosos 17, 36, 40, 42, 43, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 123, 198
Formação codó 6, 1, 2, 3, 6, 11, 12, 40, 145, 146, 147, 149, 152, 153, 154, 155, 156
Formação Irati 4, 14, 15, 17, 18, 24, 42, 43, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 59, 60, 62, 63, 64, 73, 74, 75, 122, 123, 124, 125, 126, 128, 129, 130, 131, 198, 199
Formação serra alta 4, 14, 15, 17, 18, 20, 21, 22, 26, 124

G

Geocromatografia 110
Geoquímica orgânica 3, 1, 14, 20, 27, 39, 42, 55, 59, 60, 66, 74, 76, 79, 122, 126, 130, 148, 160, 179, 189, 200, 203, 209

H

Hidrocarbonetos alifáticos 81, 132, 134, 179, 180, 181, 182, 186, 188
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos 179, 180, 181, 187
Hopenos 27, 38

I

Interpretações paleoambientais 193, 199, 200

M

Matéria orgânica 3, 4, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10, 11, 14, 15, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 46, 47, 48, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 77, 79, 80, 81, 84, 85, 87, 88, 104, 110, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 122, 124, 126, 128, 129, 130, 133, 134, 145, 146, 147, 148, 150, 162, 164, 180, 182, 183, 184, 185, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 206
Migração secundária 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 119
MTTC 42, 43, 44, 45, 49, 50, 51, 53

P

Paleoambiente deposicional 14, 23, 27, 28, 36, 42, 43, 45, 46, 52, 53, 55, 104, 145, 147, 150, 151, 155, 209
Paleosalinidade 42, 43, 45, 46, 50, 51, 52, 55
Permiano inferior 17, 24, 47, 62, 122
Petróleo 3, 5, 12, 15, 16, 18, 23, 26, 41, 42, 43, 55, 56, 59, 75, 93, 94, 95, 96, 98, 99, 100, 101, 104, 107, 109, 110, 111, 112, 120, 125, 130, 132, 133, 142, 143, 144, 147, 151, 154, 157, 160, 161, 162, 163, 165, 168, 176, 177, 184, 188, 194, 195, 196, 198, 199, 200, 203, 204, 205, 209
Planejamento fatorial 6, 160, 161, 163, 166, 167, 169, 170, 171, 172, 173, 175, 178

Q

Química computacional 132

R

Rio Parnaíba 6, 179, 180, 181, 184, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192


Rochas geradoras 13, 22, 28, 46, 57, 59, 61, 122, 147, 150, 151, 193, 195, 199, 200, 202, 203, 204, 209


S


SMFI 110, 111, 113, 114, 115

Fósseis Moleculares e Aplicações em
GEOQUÍMICA
ORGÂNICA

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

@atenaeditora 


www.facebook.com/atenaeditora.com.br 


 **Atena**
Editora


Ano 2021

Fósseis Moleculares e Aplicações em
**GEOQUÍMICA
ORGÂNICA**

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

 **Atena**
Editora

Ano 2021