

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

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

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>

Jhonny Costa Carvalho

Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil

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>

RESUMO: A cromatografia líquida é um método de separação considerado clássico e mais comumente utilizado para fracionar os componentes do petróleo em Saturados, Aromáticos e Resinas (SAR), após prévia precipitação de asfaltenos (A). A determinação eficiente do teor de componentes presentes na fração de saturados e aromáticos, assim como o conhecimento das classes de biomarcadores

presentes nessas frações é imprescindível para o sucesso das aplicações relacionadas à área de Geoquímica Orgânica. Adicionalmente determinar o teor de asfaltenos pode ser útil, por exemplo, para auxiliar na previsão do potencial de precipitação de asfaltenos durante a produção do óleo. No entanto, mesmo sendo uma técnica simples, a quantidade de amostra, de adsorvente e o volume de eluente utilizados podem interferir na adequada separação desses componentes e, conseqüentemente, na determinação do teor de SAR. Neste sentido, o planejamento fatorial pode ser empregado para se obter as melhores condições operacionais para cromatografia líquida clássica, realizando-se um número menor de experimentos quando comparado com o processo univariado de otimização. O planejamento fatorial de experimentos determina quais são os fatores que têm efeitos relevantes na resposta e, também, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros, permitindo medir as interações entre diferentes fatores. Baseado nisto, o objetivo deste trabalho foi otimizar as condições experimentais para separar os componentes do petróleo utilizando cromatografia líquida clássica com o intuito de diminuir a quantidade de solvente de eluição, o tempo de análise e, ainda, aumentar a porcentagem de recuperação desses compostos. Foram escolhidos nove óleos provenientes de bacias sedimentares brasileiras, de °API variando de 42,8 a 13,9. Utilizou-se planejamento fatorial 2² com ponto central, com níveis de sílica de 1 e 2 g, níveis de eluentes de 7 e 13 mL e colunas de vidro de aproximadamente 29 cm de comprimento. Os resultados obtidos a partir

do planejamento fatorial com ponto central mostrou que os parâmetros massa de sílica e volume de eluente (n-hexano) influenciam significativamente na recuperação dos compostos saturados da maioria dos óleos em estudo, independentemente do °API.

PALAVRAS-CHAVE: Petróleo; Fracionamento de óleo; Planejamento fatorial; Cromatografia líquida; Análise SARA.

OPTIMIZATION OF EXPERIMENTAL CONDITIONS FOR BRAZILIAN OIL COMPONENTS SEPARATION BY LIQUID CHROMATOGRAPHY USING FACTORIAL DESIGN

ABSTRACT: Liquid chromatography is a classic separation method and most commonly used to fractionate petroleum components into Saturated, Aromatic and Resins (SAR), after previous precipitation of asphaltenes (A). Efficient determination of the content of components presents in the saturated and aromatic fractions, as well as the knowledge of the biomarkers classes present in these fractions is essential for the success of applications related to the Organic Geochemistry area. Additionally, determining the asphaltenes content can be useful, for example, to assist predicting the potential to precipitate asphaltenes during oil production. However, even though it is a simple technique, the sample quantity, the amount of adsorbent and, the eluent volume used can interfere with the proper separation of these components and, consequently, with the determination of the SAR content. In this sense, factorial experiment can be used to obtain the best operational conditions for classical liquid chromatography, carrying out a smaller number of experiments when compared to the univariate optimization process. The factorial design of experiments determines which factors have relevant effects on the response and also how the effect of one factor varies with the levels of the others, allowing to measure the interactions between different factors. Based on this, the objective of this work was to optimize the experimental conditions to separate the petroleum components using classical liquid chromatography in order to reduce the eluent quantity, the analysis time and, still, increase the recovery percentage of these compounds. Nine oils from Brazilian sedimentary basins with °API ranging from 42.8 to 13.9 were chosen. A 2² factorial design with a central point was used, with silica levels of 1 and 2 g, eluent levels of 7 and 13 mL, using a glass columns of approximately 29 cm of length. The results obtained from the central point factorial design showed that the silica mass and solvent volume (n-hexane) parameters significantly influence the saturated compounds recovery from most oils of this study, regardless of the °API.

KEYWORDS: Petroleum; Oil fractionation; Factorial design; Liquid Chromatography; SARA analysis.

1 | INTRODUÇÃO

A descoberta de uma acumulação de óleo ou gás levanta inúmeras questões relacionadas a viabilidade econômica. Os operadores procuram saber, por exemplo, sobre a extensão do reservatório, os tipos de fluidos que serão produzidos, as taxas de produção esperada, assim como por quanto tempo o reservatório permanecerá produzindo. Dentro dessas questões, a análise do fluido é uma parte crítica deste processo visto que a partir

do resultado desta análise os engenheiros podem determinar, por exemplo, a arquitetura do reservatório e decidir se será uma acumulação de óleo ou gás (BETANCOURT et al., 2007). Quando se confirma a acumulação, passa-se a outras etapas importantes para caracterizar físico-quimicamente o tipo de amostra presente nesta acumulação. A chamada análise SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) é uma das formas utilizadas para esta caracterização (FAN et al., 2002).

O petróleo bruto inalterado contém carbono (~ 80 - 87%), hidrogênio (~ 12 - 15%), enxofre (~ 0,1-5%), oxigênio (0,1-4,5%) e nitrogênio (0,1 - 1,5%). Grande parte do nitrogênio, enxofre e oxigênio estão associados às resinas e asfaltenos e são frequentemente denominados compostos NSO. Outros elementos presentes no petróleo incluem vários metais, em particular níquel e vanádio, que geralmente estão presentes apenas em quantidades traço. A composição do petróleo bruto contém em média 57% de hidrocarbonetos saturados (S), 29% de hidrocarbonetos aromáticos (A) e 14% de resinas (R) e asfaltenos (A) (KILLOPS & KILLOPS, 2005). No entanto, esta composição média pode variar significativamente devido, por exemplo, à origem da matéria orgânica, à história térmica e às alterações secundárias, tais como a biodegradação e a solubilização em água (BLANC e CONNAN, 1992; BLANC e CONNAN, 1994; LARTER et al., 2000).

O petróleo contém também vários componentes preservados, designados biomarcadores, os quais possuem origem biológica variada (plânctons, bactérias e vegetais superiores) e que sofreram transformações térmicas, químicas e biológicas durante o soterramento da matéria orgânica. No entanto, mantiveram sua estrutura carbônica básica preservada, possibilitando sua identificação e correlação com a matéria orgânica de origem (TISSOT e WELTE, 1978; MELLO e MAXWELL, 1990; PHILP, 1985; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Esses biomarcadores podem estar presentes, por exemplo, nas frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, tais como os esteranos normais e hopanos e os esteróides aromáticos, porém geralmente representam menos de 1% em peso de óleos brutos inalterados (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

A análise composicional confiável das frações do petróleo é muito importante porque fornece informações das características deste que afetam desde a exploração de petróleo até a produção, transporte e refino (BISSADA et al., 2016). Por exemplo, na análise do sistema petrolífero, em correlações do óleo com a rocha geradora, na previsão de reservatórios com potencial para precipitar asfaltenos, na resolução de problemas ambientais, dentre outros (ASHOORI et al., 2016). Assim, para obter adequadamente estas informações, efetua-se a separação dos componentes SARA para determinar a concentração relativa de cada grupo químico e obter frações de alta pureza para posteriores análises por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e análise isotópica, por exemplo (BISSADA et al., 2016).

Vários procedimentos para identificar e medir as frações SARA têm sido desenvolvidos, incluindo cromatografia líquida clássica (CLC) (ASTM D2007), cromatografia

em camada delgada por detecção por ionização em chama (TLC-FID) (KARLSEN e LARTER, 1991; JIANG et al., 2008), cromatografia de alta performance (HPLC) (ROBBINS, 1998; FAN e BUCKLEY, 2002), determinador de asfalteno automatizado acoplado com separação de saturados, aromáticos e resinas (SAR-AD) e cromatografia líquida de alta performance multidimensional automatizada (AMD-HPLC) (BISSADA *et al.*, 2016).

O método tradicional CLC (**Figura 1**), apesar de consumir maior quantidade de tempo do operador, bem como gastos com solventes e adsorventes (COLLINS et al., 2006), ainda é bastante utilizado devido a facilidade laboratorial e/ou quando não se dispõe de recursos para aquisição dos instrumentos automatizados. Este é amplamente utilizado como etapa preliminar para algumas análises instrumentais, como a CG-EM, especialmente quando não se dispõe de outros métodos de separação.

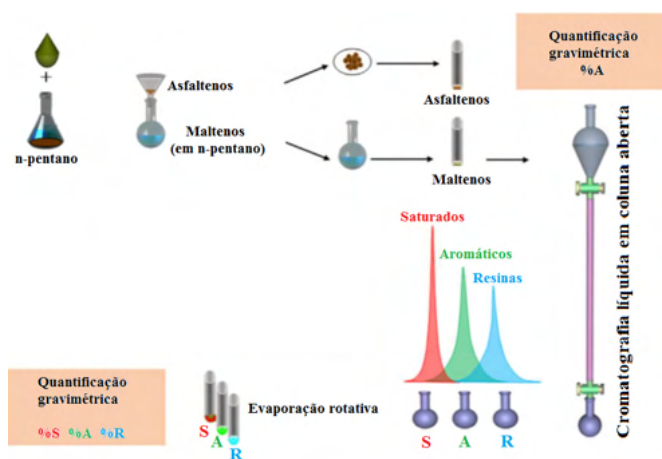


Figura 1. Representação esquemática do processo de separação SARA tradicional (Modificado de BISSADA et al., 2016).

Assim, aliada a necessidade da indústria, faz-se necessário a busca por processos que otimizem a utilização dos materiais usados na caracterização do petróleo, tais como solventes orgânicos e adsorventes. Uma ferramenta capaz de determinar melhores condições experimentais com conseqüente diminuição da quantidade de solvente utilizado é o planejamento fatorial (BRASIL, 2017). Dada a importância desta etapa para análises posteriores, uma vez que a separação das frações do petróleo pode ser influenciada pelas quantidades de adsorvente e de solvente utilizados, este trabalho tem como objetivo determinar, a partir de planejamento fatorial com ponto central, melhores condições experimentais para a obtenção da fração de saturados de petróleos brasileiros provenientes das bacias de Santos, Campos, Espírito Santo e Solimões.

1.1 Contexto geológico: Bacias de Santos, Campos, Espírito Santo e Solimões

A Bacia de Santos (**Figura 2**) é a maior bacia sedimentar brasileira em exploração no mar, e sua grande área de interesse é o pré-sal, com grandes reservas de hidrocarbonetos. A Bacia de Santos é composta pelos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Santa Catarina e Paraná, com uma área de mais de 350 km² (PETROBRAS, 2017). Sua principal fonte de matéria orgânica é o tipo I, que foi acomodada na Formação Guaratiba onde se localiza a rocha geradora. Os óleos se caracterizam por apresentar altos teores de hidrocarbonetos saturados e relativa abundância de *n*-alcanos de elevado peso molecular (CHANG et al., 2008).

A Bacia de Campos localiza-se entre o litoral norte do Estado do Rio de Janeiro e o sul do Estado do Espírito Santo (**Figura 2**), sendo limitada pelo Arco de Vitória e pelo Arco de Cabo Frio. Possui uma área aproximada de 100.000 km², com mais de 1.600 poços perfurados ao longo da exploração petrolífera (WINTER et al., 2007). Segundo Lopes (2004), todas as acumulações desta Bacia foram geradas pelos folhelhos negros lacustres da Formação Lagoa Feia. No entanto, mesmo possuindo uma origem comum, os óleos desta bacia apresentam diferentes níveis de maturação e biodegradação (GUARDADO et al., 1989; FERREIRA, 1993).

A Bacia do Espírito Santo está situada no Estado do Espírito Santo, sendo delimitada a sul com a Bacia de Campos, através do Alto de Vitória, e a norte com a Bacia de Mucuri (**Figura 2**). Possui uma área explorável de aproximadamente 41500 km², dos quais 3.000 km² referem-se à bacia terrestre, considerando a fronteira leste coincidente com o limite crosta continental/oceânica. A existência do Banco de Abrolhos, a leste, atribui à bacia uma fisiografia particular, evidenciada por um alargamento da plataforma continental, que de uma média de 40 km de largura a sul alcança cerca de 240 km na porção centro-norte (FRANÇA et al., 2007). Esta bacia tem como característica a diversidade, sua produção corre em terra e também no mar onde se localiza seus óleos mais leves em relação a produção *onshore*. Sua produção em águas rasas teve início no ano de 1978, com o campo de Cação. Pela sua grande diversidade, tornou-se um grande laboratório a céu aberto, sendo pioneiro em usos de novas tecnologias para a produção brasileira (PETROBRAS, 2017).

A Bacia paleozóica do Solimões subdivide-se em sub-bacia do Jandiatuba, a oeste, e a sub-bacia do Juruá, a leste, separadas pelo Arco de Carauari e totalizando uma área de aproximadamente 440.000 km², totalmente compreendida no Estado do Amazonas (**Figura 2**) (FILHO et al., 2007). Nesta bacia se encontra óleos de alto valor econômico com grau API 41 e também a maior jazida de hidrocarbonetos em fase gasosa do país (PETROBRAS, 2017).

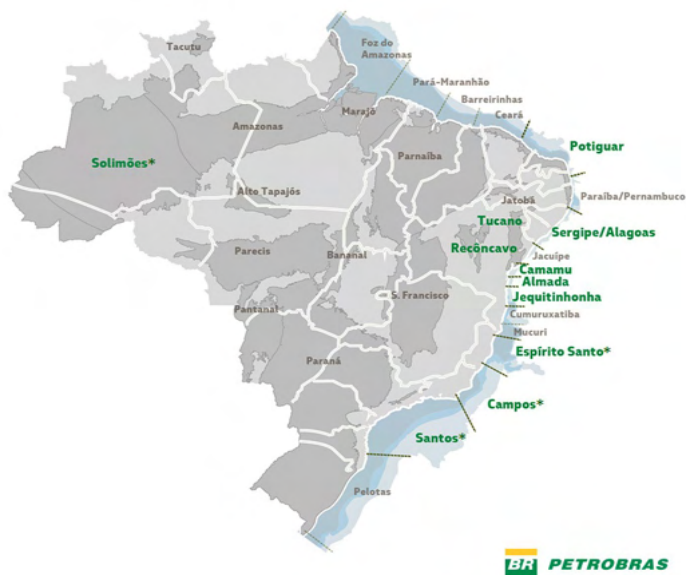


Figura 2. Mapa com a localização das bacias sedimentares brasileiras marítimas e terrestres. As bacias sedimentares em verde são as produtoras, sendo as destacadas com o asterisco aquelas em os óleos usados no presente trabalho são provenientes (PETROBRAS, 2021).

2 | METODOLOGIA

2.1 Amostras

As amostras de petróleo selecionadas para o presente estudo são provenientes de quatro bacias sedimentares brasileiras: Bacia de campos (6 óleos), Bacia do Espírito Santo (1 óleo), Bacia do Solimões (1 óleo) e Bacia de Santos (1 óleo), totalizando 9 amostras de óleos. A nomeação das amostras foi realizada levando-se em consideração sua bacia de origem, como apresentado na **Tabela 1**.

Amostra	Localização
ST-01	Bacia de Santos
CP-01, CP-02, CP-03, CP-04, CP-05 e CP-06	Bacia de Campos
ES-01	Bacia do Espírito Santo
SL-01	Bacia do Solimões

Tabela 1: Códigos das amostras de acordo com sua localização.

2.2 Obtenção das frações maltênicas e asfáltênicas

As frações matênicas e asfáltênicas foram obtidas do óleo cru através da precipitação

de asfaltenos com n-hexano seguido por filtração a partir da metodologia adaptada da literatura (MARTINS et al, 2014). Adicionou-se 120 mL de n-hexano (grau cromatográfico, Sigma-Aldrich) a 4,0 g de óleo, respeitando uma proporção de 30:1.

A mistura foi agitada por aproximadamente 40 s seguindo para o banho em ultrassom por 10 minutos. Após a precipitação a mistura malteno/asfalteno foi passada por um filtro Whatman nº 40. O precipitado (no filtro) foi lavado com 12,5 mL de n-hexano. Esse procedimento foi realizado por 4 vezes consecutivas utilizando-se um total de 50 mL de solvente, com intuito remover impurezas como resinas e possíveis compostos adsorvidos. O malteno foi coletado com o auxílio de um béquero. Após o processo de precipitação, evaporou-se o solvente presente nas frações coletadas (malteno), pesou-se as amostras e guardou-as em seus devidos recipientes: o malteno em vidro âmbar e o asfalteno em papel laminado.

2.3 Determinação do grau API

As medidas de densidade relativa de todo os óleos foram realizadas em Densímetro Digital Portátil Anton Paar DMA 35, de acordo com o método ASTM D 5002-99. As medições foram realizadas em duplicata a partir do óleo cru. Em cada teste, introduziu-se na célula de medição aproximadamente 2 mL de amostra de óleo com o auxílio de uma seringa. Um sensor de temperatura contido no aparelho fez o registro da mesma, que foi utilizado em seu programa interno para devida compensação na obtenção da densidade da amostra em questão. A convenção da densidade absoluta em relativa foi realizada automaticamente pelo aparelho, gerando o resultado final do grau API.

2.4 Análise SARA e Planejamento Fatorial

A composição percentual dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas foi determinada após a etapa de precipitação do asfalteno. Amostras de malteno (aproximadamente 0,01g) foram submetidas à cromatografia líquida em coluna de vidro aberta de diâmetro externo 5/16`` e altura 29 cm e recheada de sílica gel 60 (230-400 *mesh* ASTM) previamente ativada em estufa à temperatura de 100 °C durante 2 h. O preenchimento da coluna foi feito de forma compacta para que não houvesse caminho preferencial das frações durante a separação.

As frações de hidrocarbonetos saturados (F1), de hidrocarbonetos aromáticos (F2) e a fração de resina(F3), contendo os compostos NSO, foram eluídas em n-hexano (grau cromatográfico) para obtenção da F1, n-hexano: diclorometano (8:2 v/v) para obtenção da F2 e diclorometano:n-hexano (9:1 v/v) para obtenção da F3.

As quantidades do eluente e do adsorvente utilizadas neste trabalho foram obtidas através do Planejamento Fatorial 2² com ponto central (**Tabela 2**). Todos os solventes utilizados foram de grau cromatográfico da Sigma-Aldrich (Brasil). O solvente presente nas frações coletadas foi evaporado e, logo após, as massas obtidas foram registradas em balança (Bel Engineering MARK M214A Classe I).

Experimento	Sílica (g)	Eluente (mL)
1	1,0(-)	13,0(+)
2	1,0(-)	7,0(-)
3	2,0(+)	13,0(+)
4	2,0(+)	7,0(-)
5, 6, 7, 8 e 9	1,5(0)	10,0(0)

Tabela 2: Experimentos (1 a 9), quantidade de sílica (g) e solvente de eluição (mL) utilizados no Planejamento Fatorial 2² com ponto central.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação do grau API

Os valores médios de °API para os nove óleos em estudo variaram de 13,9 a 42,8, e são apresentados na **Figura 3**.

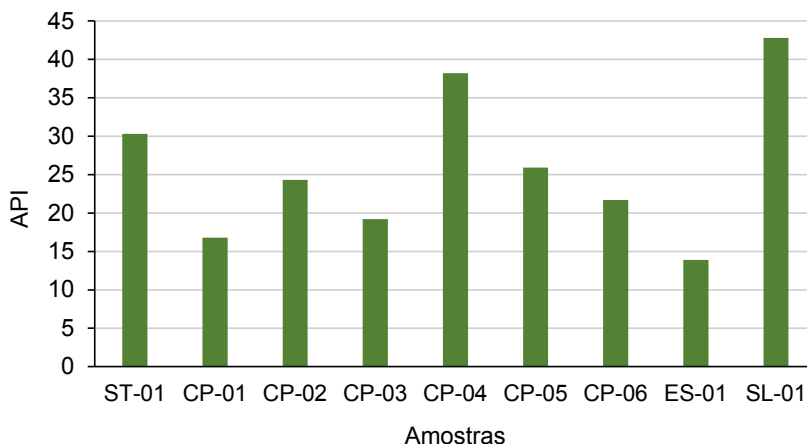


Figura 3. Valores médio do grau API obtido para os óleos avaliados.

Essa análise teve como intuito realizar uma caracterização preliminar das amostras a partir da sua propriedade física densidade (ρ). O óleo com menor valor API encontrado pertence à Bacia do Espírito Santo (amostra ES-01). Visualmente, pode-se perceber que essa amostra apresentava características de um óleo biodegradado, pela sua alta viscosidade e cor escura apresentada, principalmente quando comparada ao óleo ST-01, de °API 42,8, parafínico e de coloração clara. Martins et al. (2019) realizaram uma avaliação geoquímica deste óleo, e constataram que se trata de um óleo asfáltico, porém composto de uma mistura de óleo com níveis de biodegradação distintos.

Com o efeito do craqueamento térmico, os componentes saturados são formados em maiores quantidades, em relação aos aromáticos e os compostos NSO, o que resulta

em diminuição da densidade do óleo, com conseqüente aumento do °API. Entretanto, esse parâmetro físico do óleo também é afetado por outros fatores, como o fenômeno de solubilização em água meteórica (*waterwashing*), biodegradação, dentre outros (WENGER et al., 2002; PETERS *et al.*, 2005).

A ocorrência da biodegradação e a presença de água meteórica podem transformar óleos leves em óleos pesados, uma vez que esta carrega consigo bactérias responsáveis pela alteração do petróleo nos reservatórios. Além disso, propicia o oxigênio e os nutrientes necessários ao metabolismo desses organismos (FERREIRA, 1993; HEAD et al., 2010). A conseqüente diminuição de hidrocarbonetos saturados (que são utilizados pelos microrganismos como fonte de energia) e o progressivo aumento de compostos sulfurados e da acidez (pela formação de ácidos carboxílicos e fenóis) refletem diretamente no aumento da viscosidade do óleo e seu teor de asfaltenos e na diminuição do seu grau API (WENGER et al., 2002; CRUZ e MARSAIOLI, 2012).

3.2 Teores de Malteno e Asfalteno

A etapa de precipitação de asfaltenos (após a determinação do °API dos óleos) permitiu a separação das amostras de petróleo nas frações maltênica e asfáltica (**Figura 4**).

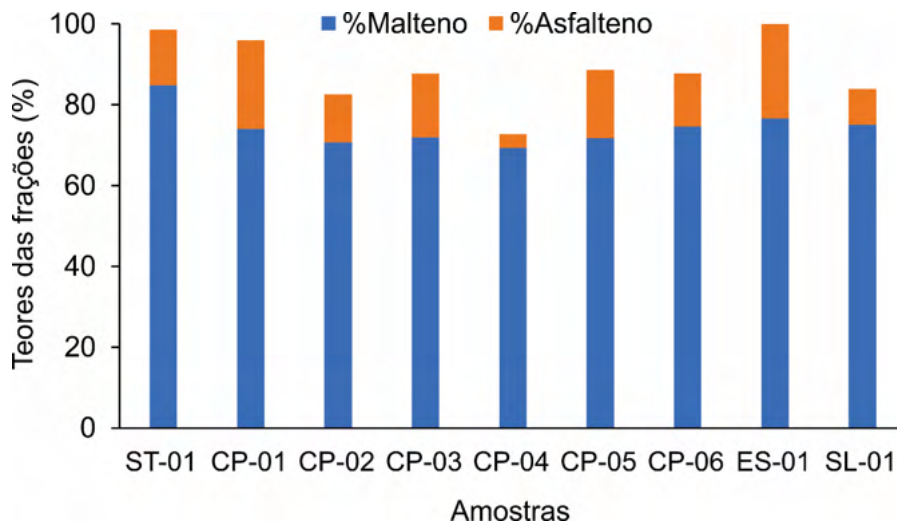


Figura 4. Teores de malteno e asfalteno obtidos para as amostras de óleo.

O teor de asfalteno encontrado para o óleo ES-01 de 28,8% foi o maior dentre os óleos investigados, sendo coerente com o resultado do API (13,9) apresentado na **Figura 3** e com Martins et al., (2019). Observa-se que o óleo CP-04, de API 38,2, apresentou o menor percentual de asfaltenos 3,3%.

Ao comparar os teores de malteno das amostras CP-04 e ES-01 (69,4% e 76,6%, respectivamente) com os valores de API encontrados (38,2 e 13,9, respectivamente), pode-

se perceber que a relação entre densidade do óleo e quantidade de malteno não é direta e proporcional: um maior API não é necessariamente garantia de que o óleo contém maior concentração de *n*-alcanos (MAROTTA et al., 2014).

Em trabalho recente, Martins et al., (2017) mostrou que o API qualifica melhor óleos leves (com altas concentrações de hidrocarbonetos saturados), os quais tendem a ter maiores valores de API. No entanto, quando se trata de óleos mais biodegradados (com menores proporções de hidrocarbonetos saturados), o grau API não apresenta uma boa correlação com o nível de biodegradação da amostra.

3.3 Planejamento Fatorial 2² com ponto central

O planejamento fatorial 2² foi realizado com auxílio de tabelas em Excel obtidas da literatura (TEÓFILO e FERREIRA, 2005) para análise dos efeitos (significativos ou não) para cada fator e nível avaliados. Um exemplo dessa etapa do trabalho é apresentado na **Figura 5**, para o óleo CP-03. À esquerda desta figura encontra-se a coluna “Planejamento”, com “X₁” e “X₂” significando as variáveis “massa de sílica” (g) e “volume de eluente” (mL), respectivamente. Os valores -1 e +1 referem-se aos níveis estudados, neste caso 1,0 g e 2,0 g para a massa de sílica e 7,0 mL e 13,0 mL para o volume do eluente *n*-hexano. A coluna “Respostas (y)” se refere às recuperações de fração de hidrocarbonetos saturados (F1) para cada um dos nove ensaios realizados. Para a amostra CP-03 a recuperação da F1 variou de 36,1% (ensaio 2) a 59,6% (ensaio 3). Percebe-se, pela coluna “Efeitos”, a direita da **Figura 5**, que para esse óleo os dois parâmetros, sílica e *n*-hexano, foram significativos: sendo a sílica com melhor resultado para o menor valor (efeito igual a -5,15) e o *n*-hexano com melhor resultado para maior valor (efeito igual a 18,35).

Planejamento			Respostas	Estimadas	Efeitos			
Ensaio	X ₁	X ₂	y	ŷ	Média	Erro	t (3)	p
1	-1	-1	43,3	47,6	53,21	± 0,44394	119,9	0
2	1	-1	36,1	40,4	1	± 1,25565	4,101	0,03
3	-1	1	59,6	63,9	2	± 1,25565	14,61	0
4	1	1	56,5	60,8	12	± 1,25565	1,633	0,2
5	0	0	58,3	53,2	Nível de significância α: 0,05			
6	0	0	58,6	53,2	Erro puro			
7	0	0	55,8	53,2	Parâmetros para a ANOVA			
8	0	0	57,5	53,2	n° de parâmetros (p) 4			
9					n° total de observações (n) 8			
					n° de níveis (m) 5			
					Nível de significância α: 0,05			

Análise de Variância - Modelo Linear					
FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	p
Regressão	367,448	3	122,5	3,1559	0,14798
Resíduos	155,241	4	38,81		
F. Ajuste	150,511	1	150,5	95,462	SG 0,00228
Erro Puro	4,73	3	1,577		
Total	522,689	7			
% variação explicada			70,299		
% máx. de variação explicável			99,095		

Figura 5. Imagem ilustrativa da planilha de resultados do Planejamento Fatorial 2² com ponto central fornecida em Teófilo e Ferreira (2005) com inserção dos dados da amostra CP-03.

Após avaliação do planejamento fatorial de cada amostra, como feito para o óleo CP-03 (Figura 5), os resultados foram compilados na Tabela 5, onde são apresentados, resumidamente, quais parâmetros foram significativos (e em que nível) para cada amostra.

Amostra	API°	Massa de sílica (g)	Volume de eluente (mL)
ST-01	30,3	SG(-)	NS
CP-01	16,8	SG(-)	SG(+)
CP-02	24,3	SG(-)	SG(+)
CP-03	19,2	SG(-)	SG(+)
CP-04	38,2	SG(-)	SG(+)
CP-05	25,9	SG(-)	NS
CP-06	21,7	SG(-)	NS
ES-01	13,9	SG(-)	NS
SL-01	42,8	NS	SG(+)

Tabela 5: Resultados de significância dos fatores massa de sílica e volume do eluente *n*-hexano obtido pelo Planejamento Fatorial com ponto central.

SG(+) = significativo para o maior nível, SG(-) = significativo para o menor nível, NS = não significativo.

A partir dos resultados, onde os parâmetros se mostraram significativos, verificou-se

que melhores recuperações de massa da fração F1 foram obtidas quando se utilizou menor quantidade de sílica [1,0 g; SG(-) na **Tabela 5**] e maiores volumes de solvente [13,0 mL; SG(+) na **Tabela 5**].

Pode-se observar na **Tabela 5** que para o óleo SL-01 proveniente da Bacia de Solimões a quantidade menor ou maior da fase estacionária não interferiu significativamente no resultado. Uma possível explicação para isso é o fato desta amostra ser parafínica e com maior °API entre os óleos. Provavelmente, devido ao maior teor de compostos saturados neste óleo, a perda de F1 por adsorção na superfície da sílica foi insignificante em relação ao teor total de saturados, ou seja, caso haja perdas da fração de saturados na superfície da sílica, estas não são significativas em relação à massa total da fração F1 recuperada, o que justifica o resultado de não significância desse fator para essa amostra.

Em relação ao eluente, não houve uma tendência de significância em relação ao API ou teor de saturados para os óleos em questão, ou seja, independente do API (baixo, médio ou alto) observou-se SG(+), exceção para as amostras CP-05, CP-06 e ES-01 que o volume de solvente foi NS (não significativo). Como a amostra ES-01 é a que apresenta maior característica de óleo biodegradado (dentre os parâmetros estudados), pode-se inferir que sua baixa quantidade da fração F1 é bem extraída na cromatografia líquida independentemente de se utilizar 7,0 mL ou 13,0 mL de eluente, o que justifica a não significância desse parâmetro para a amostra em questão.

Após selecionar as variáveis que provavelmente interferem no sistema, ou seja, que foram significativas na etapa de triagem (planejamento fatorial), fez-se necessário avaliar a metodologia experimental (TEÓFILO e FERREIRA, 2005). Para isso, as variáveis não significativas foram fixadas e as demais, testadas em novos experimentos.

Desse modo, a partir dos resultados fornecidos na **Tabela 5**, os óleos foram divididos de acordo com os parâmetros em que foram significativos, em Grupo 1 (significativo apenas para menor quantidade de sílica), Grupo 2 (significativo tanto para menor quantidade de sílica quanto para maior quantidade de eluente) e Grupo 3 (significativo apenas para maior volume de eluente):

Grupo 1

Estão presentes neste grupo os óleos ST-01, CP-05, CP-06 e ES-01 que, pelo planejamento fatorial com ponto central aplicado na primeira etapa de triagem (**Tabela 5**), tiveram indicação para uso de menor quantidade de massa de sílica, e cujo volume não indicou tendência de melhor recuperação para nenhum nível.

Para esses óleos, fixando-se o fator volume de eluente no nível 7,0 mL, poder-se-ia realizar um novo estudo com o intuito de testar menores quantidades de sílica, abaixo de 1,0 g (uma vez que este parâmetro apresentou melhores resultados para níveis menores) e observar as novas recuperações de F1 obtidas. Entretanto, apesar do indicativo no

planejamento fatorial, optou-se por permanecer com a massa de sílica em 1,0 g, uma vez que essa quantidade já é muito baixa e reduzi-la poderia comprometer a cromatografia em coluna, uma vez que a fase estacionária é fundamental na separação cromatográfica.

Grupo 2

Pertencem a esse grupo os óleos CP-01, CP-02, CP-03 e CP-04, no qual as melhores condições de recuperação incluem menores valores de sílica simultaneamente com o aumento de quantidade do eluente (**Tabela 5**).

Com o intuito de avaliar se existiam melhores condições para recuperação dos compostos saturados, tanto em relação à quantidade de sílica quanto ao volume de eluente, foi aplicado o Planejamento Composto Central para os óleos deste grupo, a partir da realização de 44 novas colunas cromatográficas, abrangendo os valores dos parâmetros apresentados na **Tabela 6**.

Experimento	Massa de sílica (g)	Volume de eluente (mL)
1	0,70	13,00
2	1,00	13,00
3	0,70	16,00
4	1,00	16,00
5	0,64	14,50
6	1,06	14,50
7	0,85	12,38
8	0,85	16,62
9	0,85	14,50
10	0,85	14,50
11	0,85	14,50

Tabela 6: Novos níveis de massa de sílica e volume do eluente *n*-hexano utilizados na realização do Planejamento Composto Central.

A realização dos novos experimentos descritos na **Tabela 6** teve como propósito a otimização da metodologia. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores (TEÓFILO e FERREIRA, 2005).

No caso deste trabalho, pretendia-se encontrar, a partir da construção de superfícies de resposta (com os resultados do planejamento composto central), o intervalo de massa de sílica e de volume de eluente que levassem a uma melhor recuperação de compostos saturados (porcentagem da fração F1 na análise SARA).

Para os quatro óleos deste grupo (CP-01, CP-02, CP-03 e CP-04) nenhum fator (quantidade de sílica ou de eluente) foi significativo nos novos níveis avaliados, conforme

exemplificado pelo novo planejamento da amostra CP-01, apresentado na **Figura 6**.

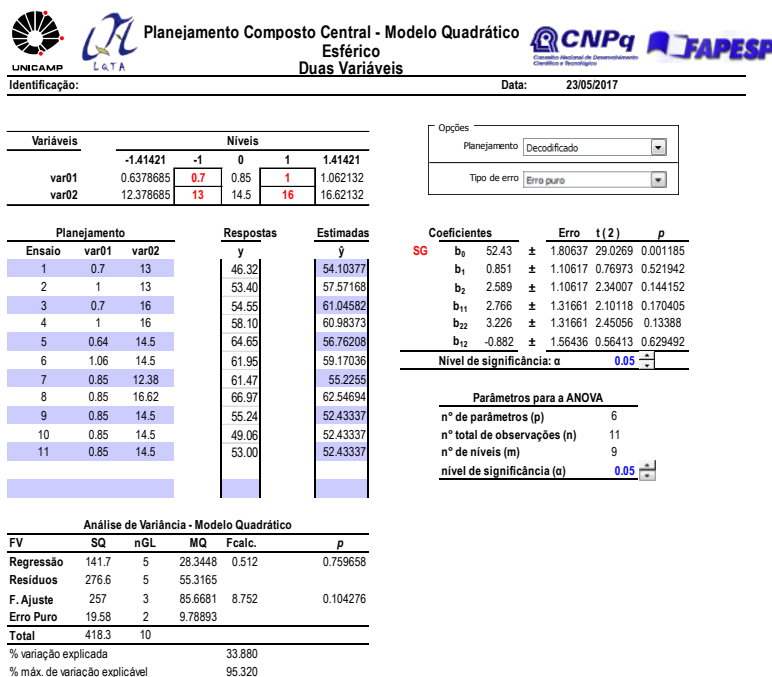


Figura 6. Imagem ilustrativa da planilha de resultados do Planejamento Fatorial 2² com ponto central fornecida em Teófilo e Ferreira (2005) com a inserção dos dados da amostra CP-01.

Pode-se observar na **Figura 6**, pela coluna dos coeficientes à direita, que apenas “b₀” se mostrou significativo, e este se refere ao valor populacional da média de todas as respostas obtidas, e não de um fator do experimento, como a massa de sílica (b₁) ou o volume de eluente (b₂). Este mesmo resultado foi encontrado para os demais óleos (CP-02, CP-03 e CP-04), sendo impeditivo para a construção de superfícies de respostas, uma vez que dentre esses novos valores testados, nenhum gerou diferença significativa entre as respostas.

Baseado nisso e de modo a estabelecer uma única metodologia para os óleos desse grupo, sugere-se que as melhores condições, após a etapa de planejamento composto central, incluem a utilização de massa de sílica igual a 1,0 g e volume de eluente igual a 13,0 mL. A escolha desses valores se deu objetivando a utilização de menor quantidade de reagentes possíveis, uma vez que maiores quantidades, testadas no composto central, não levaram a melhores respostas.

Grupo 3

Neste grupo encontra-se apenas a amostra SL-01, da Bacia de Solimões, cuja

massa de fase estacionária não influenciou significativamente na resposta final encontrada. Por isso, este fator foi fixado em 1,0 g, como nos demais óleos. Foram então testados os volumes de eluente de 12,0 mL, 14,0 mL e 16,0 mL, realizando os experimentos em triplicata. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 7** e na **Figura 7**.

Experimento	Massa de sílica (g)	Volume de eluente (mL)	Saturados (% F1)	Desvio padrão (s)
1	1,00	12,00	30,0	
1	1,00	12,00	30,4	2,01
1	1,00	12,00	33,7	
2	1,00	14,00	34,0	
2	1,00	14,00	36,2	1,49
2	1,00	14,00	36,8	
3	1,00	16,00	38,8	
3	1,00	16,00	43,0	3,94
3	1,00	16,00	46,7	

Tabela 7: Avaliação do melhor volume de eluente para o óleo SL-01.

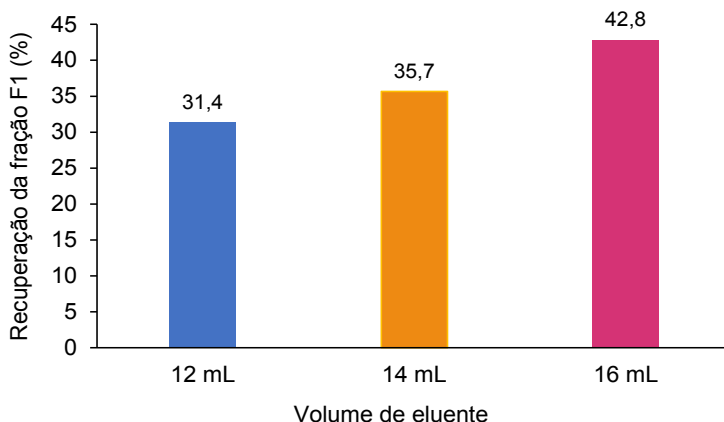


Figura 7. Gráfico de barra com a média das porcentagens de recuperação da fração F1 obtida na triplicada e para cada um dos volumes avaliados (12, 14 e 16 mL).

A partir da análise dos dados apresentados na **Tabela 7** e **Figura 7**, observa-se que melhores porcentagens de recuperações foram obtidas com a utilização de maiores quantidades de eluente, obtendo-se uma média de 42,8% de recuperação para 16,0 mL, 35,7% de recuperação para 14,0 mL e 31,4% de recuperação para 12,0 mL.

Com o intuito de verificar se os resultados dos três conjuntos de dados apresentados na **Tabela 7** possuíam diferenças significativas na precisão, procedeu-se o teste F. Assim, para 2 graus de liberdade no numerador e denominador, ao nível de 5% de probabilidade,

tem-se $F_{\text{tab}} = 19,000$. Os cálculos deste teste são apresentados na **Tabela 8**.

Experimentos comparados	F _{calculado}
1 e 2	$2,01^2/1,49^2 = 1,82$
1 e 3	$3,94^2/2,01^2 = 3,84$
2 e 3	$3,94^2/1,49^2 = 6,99$

Tabela 8: Valores utilizados no teste F.

Como todos os valores calculados de F foram menores que o valor de F tabelado, pode-se afirmar que, apesar dos melhores resultados obtidos no experimento 3 (com 16,0 mL de eluente), os três procedimentos são igualmente precisos, ou seja, a diferença na resposta não se deve a erros experimentais.

4 | CONCLUSÕES

As análises por via úmida aliadas às ferramentas estatísticas mostraram que diferenças significativas na resposta podem ser obtidas com pequenas alterações da massa da fase estacionária e do volume de eluente utilizados. O planejamento fatorial com ponto central indicou quais fatores são significativos nas recuperações dos óleos e, após esta etapa preliminar, novos testes (planejamento composto central e análise do melhor volume) indicaram com maior certeza quais seriam as melhores condições experimentais.

Em todos os casos, decidiu-se pela utilização de 1,0 g de sílica como fase estacionária, apesar da significância desse fator para menores quantidades em alguns óleos. Tal decisão foi tomada, pois, apesar de toda a confiabilidade que as análises estatísticas carregam, cabe ao pesquisador avaliar a aplicabilidade do resultado em sua prática laboratorial. E neste caso, a redução de quantidade de fase estacionária prejudicaria a separação cromatográfica. Além disso, concluiu-se que os resultados satisfatórios encontrados por parte do planejamento para massas muito baixas de sílica eram devidos a uma separação ineficiente das frações presentes no óleo uma vez que com pequenas quantidades de sílica, parte da fração F2 (fração de aromáticos) eram recolhidas com o eluente, gerando um falso resultado satisfatório em termos de recuperação da fração F1.

Em relação à quantidade de solvente de eluição, como para o Grupo 1 (óleos ST-01, CP-05, CP-06 e ES-01, bacias de Santos, Campos e Espírito Santo; indicados para uso de menor quantidade de massa de sílica) não houve tendência de melhor recuperação para nenhum nível do planejamento fatorial 2² com ponto central, fixou-se este valor como 7,0 mL. Já para o Grupo 2 (óleos CP-01, CP-02, CP-03 e CP-04, Bacia de Campos; indicados para uso de menores quantidades de sílica e maior de eluente), o planejamento fatorial indicou melhores recuperações para volumes de eluente acima de 13,0 mL, entretanto quando realizado o segundo planejamento (composto central) para volumes de *n*-hexano

entre 13,0 mL e 16 mL, não houve melhora significativa na resposta. Desse modo, para este grupo de amostras, estabeleceu-se o volume de 13,0 mL. Para o óleo SL-01 (o único pertencente ao Grupo 3), parafínico (e conseqüentemente com maior teor de saturados que os demais óleos), melhores recuperações foram obtidas utilizando-se 16,0 mL de eluente.

Por fim, conseguiu-se mostrar que a recuperação da fração de compostos saturados do petróleo deve ser tratada de forma particular para diferentes tipos de óleos. Para os valores dos parâmetros estabelecidos nos grupos citados anteriormente, teve-se a consciência de sempre estabelecer os menores valores de n-hexano e sílica possíveis, tendo em vista a preocupação com o meio ambiente, a partir da geração de menos resíduos, mas sem que isto comprometesse o resultado final, tornando assim o processo confiável e menos dispendioso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem 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

ASHOORI, S., SHARIFI, M., MASOUMI, M., SALEHI, M.M. 2017. **The relationship between sara fractions and crude oil stability**. Egyptian Journal of Petroleum, Elsevier, v. 26, n. 1, p. 209–213.

BETANCOURT, S.S., DUBOST, F.X., MULLINS, O.C., CRIBBS, M.E., CREEK, J.L., MATHEWS, S.G., 2007. **Predicting Downhole Fluid Analysis Logs to Investigate Reservoir Connectivity**. International Petroleum Technology Conference, IPTC 11488.

BISSADA, K.A., TAN, J., SZYMCZYK, E., DARNELL, M., MEI, M., 2016. **Group-type characterization of crude oil and bitumen. part i: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA)**. Organic geochemistry, Elsevier, v. 95, p. 21–28.

BLANC, P., CONNAN, J., 1992. **Origin and occurrence of 25–norhopanes: a statistical study**. Organic Geochemistry, v. 18, p. 813–828.

BLANC, P., CONNAN, J., 1994. In: **The Petroleum System – From Source to Trap** (L. B. Magoon & W. G. Dow, (eds.)). American Association of Petroleum Geologists, p. 237–247.

BRASIL, 2017. **Urucu completa 30 anos de exploração de petróleo em plena Amazônia** [Online] // Site da AM POST. Disponível em <http://ampost.com.br/2016/12/urucu-completa-30-anos-de-exploracao-de-petroleo-em-plena-amazonia/>.

CHANG, H.K., ASSINE, M.L., CORRÊA, F.S., TINEN, J.S., VIDAL, A.C., KOIKE, L., 2008. **Sistema petrolífero e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos**. v. 38, n. 2, p. 29-46.

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S., 2006. **Fundamentos de Comatografia**. Campinas: UNICAMP.

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

FAN, T., BUCKLEY, J.S., 2002. **Rapid and accurate sara analysis of medium gravity crude oils**. Energy & Fuels, ACS Publications, v. 16, n. 6, p. 1571–1575.

FERREIRA, J.C., 1993. **Modelo de circulação de águas meteóricas nas bacias da margem continental brasileira**. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 7, p. 147–156.

FILHO, J.R.W., EIRAS, J.F., VAZ, P.T., 2007. **Bacia do Solimões**. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, n. 2, p. 217-225.

FRANÇA, R.L., REY, A.C., DEL, TAGLIARI, C.V., BRANDÃO, J.R., FONTANELLI, P. de R., 2007. **Bacia do Espírito Santo**. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, p. 501–509.

GUARDADO, L.R., GAMBOA, L.A.P., LUCCHESI, C.F., 1989. **Petroleum Geology of the Campos Basin, Brazil, a Model for a Producing Atlantic Type Basin: PART 1**. AAPG Special Volumes, v. 132, p. 3–36.

HEAD, I.M., JONES, D.M., LARTER, S.R., 2003. **Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil**. Nature, v. 426, p. 344-352.

JIANG, C., LARTER, S.R., NOKE, K.J., SNOWDON, L.R., 2008. **TLC–FID (latroscan) analysis of heavy oil and tar sand samples**. Organic Geochemistry, Elsevier, v. 39, n. 8, p. 1210–1214.

KARLSEN, D.A., LARTER, S.R., 1991. **Analysis of petroleum fractions by tlc-fid: applications to petroleum reservoir description**. Organic Geochemistry, Elsevier, v. 17, n. 5, p. 603– 617.

KILLOPS, S.D., KILLOPS, V.J., 1993. **An Introduction to Organic Geochemistry**. [S.l.: s.n.].

LARTER, S., WILHELMS, A., ERDMANN, M., ZWACH, C., APLIN, A., 2000. **Biodegradation rates assessed geologically in a heavy oilfield – implications for a deep, slow (Largo) biosphere**. The Millennium Geoscience Summit.

LOPES, A.L.M., 2004. **Análise da evolução sedimentar quartenária da plataforma continental sul da Bacia de Campos com base em estratigrafia sísmica e sonografia**. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense.

MAROTTA, E., AQUINO NETO, F.R., AZEVEDO, D.A., 2014. **Separação e determinação quantitativa dos alcanos lineares e dos cíclicos/ramificados em petróleos brasileiros por adulto de ureia e cromatografia gasosa: um estudo de caso revisado**. Química Nova, v. 37, p. 1692-1698.

MARTINS, L.L., FRANKLIN, G.C., DE SOUZA, E.S., DA CRUZ, G.F., 2014. **Terpanos pentacíclicos como indicadores de heterogeneidades composicionais em reservatório de petróleo biodegradado**. Química Nova, v. 37, p. 1263-1268.

MARTINS, L.L., PUDENZI, M.A., DA CRUZ, G.F., NASCIMENTO, H.D.L., EBERLIN, M.N., 2017. **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 31, 6649-6657.

MARTINS, L.L., SCHULZ, H.-M., SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P., DE SOUZA, E.S., DO NASCIMENTO, C.A., DA CRUZ, G.F., 2019. **Chromans as signals of freshwater incursions promoting salinity stratification in the Lower Permian Irati Formation, Paraná Basin**. Extended Abstracts of the 29th International Meeting on Organic Geochemistry. Gothenburg, Sweden.

MELLO, M., MAXWELL, J., 1990. **Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin**: Chapter 5. AAPG Special Volumes.

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., 1993. **The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossil in petroleum and ancient sediments**. [S.l.]: Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., 2007. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**. 2nd ed. Cambridge University Press. Vol.2.

PETROBRAS, 2017. **Bacia de Campos**. Disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-de-campos.htm>.

PETROBRAS, 2017. **Bacia de Santos**. Disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-de-santos.htm>.

PETROBRAS, 2017. **Bacia de Solimões**. Disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/>.

PETROBRAS, 2017. **Bacias do Espírito Santo**. Disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-de-campos.htm>.

PETROBRAS, 2021. **Bacias**. Disponível em <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/>.

PHILP, R.P., 1985. **Fossil fuel biomarkers**. [S.l.]: Elsevier Science Pub. Co., Inc., New York, NY.

ROBBINS, W.K., 1998. **Quantitative measurement of mass and aromaticity distributions for heavy distillates 1. Capabilities of the HPLC-2 system**. Journal of Chromatographic Science, Oxford University Press, v. 36, n. 9, p. 457–466.

TEÓFILO, R.F., FERREIRA, M.M.C., 2005. **Quimiometria III: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamento fatorial, um tutorial**. Química Nova, V. 29, N^o. 2, 338-350.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H., 1978. **Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.

WENGER, L.M., DAVIS, C.L., ISAKSEN, G.H., 2002. **Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality**. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, p. 375-383.

WINTER, W.R., JAHNERT, R.J., FRANÇA, A.B., 2007. **Bacia de Campos**. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, p. 511–529.

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