



Antônio Fernando de Souza Queiroz
Gisele Mara Hadlich
Ícaro Thiago Andrade Moreira
Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
Leonardo Sena Gomes Teixeira
Luiz Carlos Lobato dos Santos

Organizadores

O petróleo e o meio ambiente

uma atuação transversal –
geoquímica, química e engenharias



Em um mundo cada vez mais impactado por questões ambientais, compreender a relação entre o petróleo e o meio ambiente é estratégico para garantir um futuro sustentável. A obra *O petróleo e o meio ambiente: uma atuação transversal - geoquímica, química e engenharias* é uma publicação que oferece uma abordagem inovadora e integrada, reunindo diferentes campos do conhecimento para explorar os desafios relacionados ao desenvolvimento sustentável da indústria petrolífera.

Este livro apresenta uma visão interdisciplinar, combinando aspectos técnicos científicos e de inovação tecnológica ligados às temáticas da geoquímica, da química e das engenharias, ao abordar questões ambientais ligadas à exploração, à produção e ao refino do petróleo. Escrito por uma equipe de especialistas renomados, o livro vai além de uma simples análise técnica, propondo uma visão transversal sobre os principais desafios ambientais que a indústria enfrenta, notadamente na era da Nova Indústria Brasil (NIB), que vem acompanhada da Nova Indústria 4.0.

Destinado a profissionais, pesquisadores e estudantes da área, esta obra proporciona uma leitura indispensável para quem busca uma compreensão profunda e atualizada sobre os impactos e as soluções para tornar a exploração de petróleo mais sustentável.

Boa leitura!

O petróleo e o meio ambiente

uma atuação transversal - geoquímica, química e engenharias

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Reitor

Paulo Cesar Miguez de Oliveira

Vice-reitor

Penildon Silva Filho



EDITORA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Diretora

Susane Santos Barros

Titulares

Angela Szaniecki Perret Serpa

Caiuby Alves da Costa

Cleise Furtado Mendes

Evelina de Carvalho Sá Hoisel

George Mascarenhas de Oliveira

Mônica de Oliveira Nunes de Torrenté

Mônica Neves Aguiar da Silva

Suplentes

José Amarante Santos Sobrinho

Lorene Pinto

Lúcia Matos

Lynn Alves

Paola Berenstein Jacques

Rafael Moreira Siqueira

Antônio Fernando de Souza Queiroz
Gisele Mara Hadlich
Ícaro Thiago Andrade Moreira
Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
Leonardo Sena Gomes Teixeira
Luiz Carlos Lobato dos Santos
Organizadores

O petróleo e o meio ambiente

uma atuação transversal – geoquímica, química e engenharias

Salvador
Edufba
2025

2025, autores.

Direitos para esta edição cedidos à Edufba. Feito o Depósito Legal.
Grafia atualizada conforme o Acordo Ortográfico da Língua
Portuguesa de 1990, em vigor no Brasil desde 2009.

Coordenação editorial
Cristovão Mascarenhas

Capa e projeto gráfico
Rodrigo Oyarzábal Schlabit

Coordenação gráfica
Edson Nascimento Sales

Revisão
Aline Silva Santos

Coordenação de produção
Gabriela Nascimento

Normalização
Tainara Santos de Azevedo

Assistente editorial
Bianca Rodrigues de Oliveira

Imagem da capa
freepik.com

Sistema Universitário de Bibliotecas - SIBI/UFBA

O petróleo e o meio ambiente uma atuação transversal : geoquímica, química e
engenharias / Antônio Fernando de Souza Queiroz ... [et al.], organizadores. - Salvador :
EDUFBA, 2025.

273 p.

Contém biografia
ISBN: 978-65-5630-609-4

1. Petróleo - Brasil. 2. Meio ambiente - Brasil. 3. Indústrias - Petróleo - Inovações
tecnológicas. 4. Gás natural. 5. Biocombustível. I. Hadlich, Gisele Mara.

CDD - 665.5

Elaborada por Jamilli Quaresma / CRB-5: BA-001608

Editora afiliada à



Editora da UFBA

Rua Barão de Jeremoabo, s/n - *Campus* de Ondina
40170-115 - Salvador, Bahia / Tel.: +55 71 3283-6164
edufba@ufba.br / www.edufba.ufba.br

SUMÁRIO

- 9 **APRESENTAÇÃO**
COMISSÃO ORGANIZADORA

CAPÍTULO 1

- 11 **MODELAGEM TÉRMICA DO GERADOR PENDÊNCIA EM POÇOS DA BACIA POTIGUAR, BRASIL**
CARLOS HENRIQUE RABELLO BALOGH
ANTÔNIO FERNANDO DE SOUZA QUEIROZ
JOSÉ ROBERTO CERQUEIRA

CAPÍTULO 2

- 29 **MODELAGEM DE UM SISTEMA DE INJEÇÃO CÍCLICA DE VAPOR COM PRODUÇÃO ALTERNADA (ICVPA) COM SELO DE ÁGUA PARA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO**
REGINA FERREIRA VIANNA
MARINA FONTES DA CUNHA SOUSA OTA
RICARDO DE ANDRADE MEDRONHO
PAULO ROBERTO BRITTO GUIMARÃES

CAPÍTULO 3

- 49 **HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS MARINHOS: UMA REVISÃO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO**
LAÍS DE JESUS SOUZA
DANIELE DE ALMEIDA MIRANDA
JULIANA LEONEL

CAPÍTULO 4

69 **ESTUDO DA BIODEGRADAÇÃO DE PETRÓLEOS BRASILEIROS: ISOLAMENTO E SELEÇÃO DE MICRORGANISMOS DEGRADADORES**

ISANA SOUZA BARRETO
OLÍVIA MARIA CORDEIRO DE OLIVEIRA
DANUSIA FERREIRA LIMA

CAPÍTULO 5

95 **UTILIZAÇÃO DOS ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO E TRANSIÇÃO INTERNA NA AVALIAÇÃO DE FATORES AMBIENTAIS QUE CONTROLAM A DISTRIBUIÇÃO E A PRESERVAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM AMOSTRAS DE ROCHAS POTENCIALMENTE GERADORAS DE PETRÓLEO DA BACIA DO PARANÁ**

ANTÔNIO FERNANDO SOUZA QUEIROZ
RUI JESUS LORENZO GARCIA
JOSÉ ROBERTO CERQUEIRA
JUCELINO BALBINO DA SILVA JÚNIOR
CINTHIA MAIRA SANTOS MARTINS
ILENE MATANÓ ABREU
HÉLIO JORGE P. SEVERIANO RIBEIRO
ELIANE SOARES DE SOUZA
BRUNO CÉSAR MORTATTI
JEFFERSON MORTATTI

CAPÍTULO 6

121 **USO DE MICROEMULSÕES NAS REDUÇÕES DO TOG E DA SALINIDADE DA ÁGUA PRODUZIDA**

JÔSY SUYANE DE BRITO SOUZA
GEORGE SIMONELLI
LUIZ MÁRIO NELSON DE GÓIS
LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS

CAPÍTULO 7

- 147 **DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM MATRIZES AMBIENTAIS: PROCEDIMENTOS, OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM ÁGUAS SALINAS E SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS**

JOIL JOSÉ CELINO
MARCIO DE JESUS SILVA
MILENA MARLIM CARIA DE SOUZA
SARAH ADRIANA ROCHA SOARES
INGRID DIAS FERNANDES SANTOS
LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS
ANTÔNIO FERNANDO DE SOUZA QUEIROZ
LEONARDO SENA GOMES TEIXEIRA

CAPÍTULO 8

- 171 **USO DE FIBRA DE BANANA (*MUSA PARADISIACA*) COMO SORVENTE EM DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO**

THAÍSE DA SILVA BORGES
ANA CRISTINA MORAIS DA SILVA
SILVANA MATTEDI E SILVA

CAPÍTULO 9

- 187 **ADITIVOS PARA CATALISADORES DE FCC PARA O ABATIMENTO DE ENXOFRE EM CORRENTES DE PETRÓLEO**

RONALDO COSTA SANTOS
ANGÉLICA AMARAL DE OLIVEIRA
MANUELA LISBOA DE OLIVEIRA
AMANDA SAYURE KASUYA DE OLIVEIRA
LUIZ ANTÔNIO MAGALHÃES PONTES

CAPÍTULO 10

209 **DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM PETRÓLEO E COMBUSTÍVEIS DERIVADOS: UMA VISÃO CRÍTICA COM BASE EM PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA**

VALDINEI SANTOS DE SOUZA
MARCOS DE ALMEIDA BEZERRA
LEONARDO SENA GOMES TEIXEIRA

CAPÍTULO 11

231 **PREPARO DE AMOSTRAS AMBIENTAIS ASSOCIADAS ÀS ATIVIDADES PETROLÍFERAS PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

SARAH ADRIANA ROCHA SOARES
KARINA SANTOS GARCIA
REGINA LUCIA MOURA SILVA
CAROLINE MOREIRA SUZART
LILIANE DE LIMA PINHEIRO
RUI JESUS LORENZO GARCIA
ANTÔNIO F. S. QUEIROZ
OLIVIA MARIA CORDEIRO OLIVEIRA

259 **SOBRE OS AUTORES**

APRESENTAÇÃO

A pesquisa científica é um dos mais importantes meios de respostas às questões estratégicas relacionadas aos diversos problemas que ocorrem diariamente. Não obstante, devido à importância que o petróleo tem em nossa vida cotidiana, estudos que o tem como tema principal estão cada vez mais em evidência nas instituições de pesquisas.

Dentre essas instituições, a Universidade Federal da Bahia (UFBA) é um grande centro onde estão concentradas as mais diversas atividades de investigação científica. Nesse contexto, é importante destacar o Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro), do Instituto de Geociências (Igeo), que nasceu da necessidade de formação de massa crítica e do aprofundamento de conhecimentos para auxiliar na resolução integrada de problemas envolvendo questões relacionadas ao petróleo e ao meio ambiente.

Desde seu início, em 2009, o Pospetro tem sido um importante polo de desenvolvimento de pesquisas e destina-se à formação de profissionais com conhecimento científico, diferenciado por sua excelência, o que tem facilitado a inserção de egressos no mercado de trabalho especializado.

Entre 2015 e 2018, o Pospetro coordenou o Programa de Recursos Humanos em Petróleo e Meio Ambiente da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, sob o número 52 (PRH/ANP52), criado como forma de executar a política pública prevista na Lei do Petróleo (nº 9.478/1997), que trata do estímulo à pesquisa e adoção de novas tecnologias na indústria do petróleo, gás natural e biocombustíveis e obteve resultados relevantes no espectro de seus objetivos, quais sejam: a formação

de mão de obra especializada para inserção no mercado de trabalho e o desenvolvimento de novas pesquisas para o setor regulado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

A união entre Pospetro e PRH52 viabilizou inúmeros conhecimentos científicos e tecnológicos e parte desses estudos estão disponíveis nesta obra. Nos capítulos que seguem, são mostrados resultados dessas importantes investigações, os quais esperamos serem instrumentos de consulta aos pesquisadores e profissionais da área.

Comissão organizadora

CAPÍTULO 1

MODELAGEM TÉRMICA DO GERADOR PENDÊNCIA EM POÇOS DA BACIA POTIGUAR, BRASIL

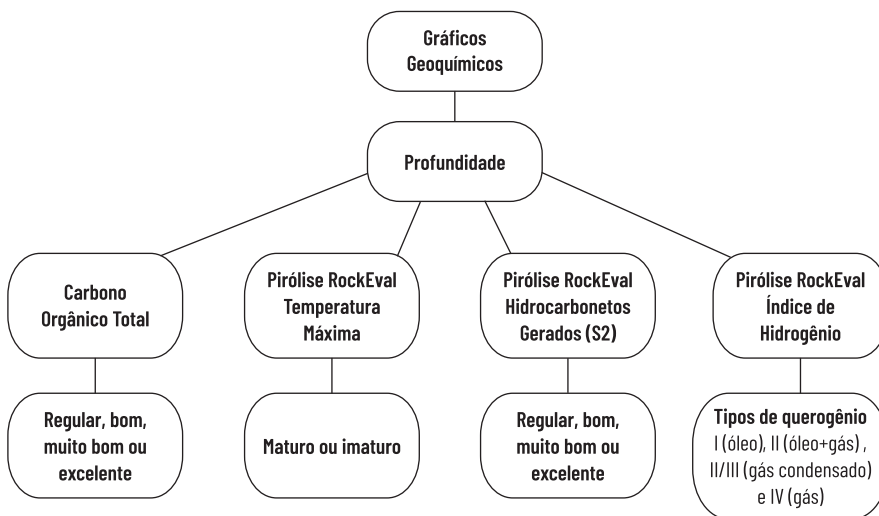
CARLOS HENRIQUE RABELLO BALOGH
ANTÔNIO FERNANDO DE SOUZA QUEIROZ
JOSÉ ROBERTO CERQUEIRA

INTRODUÇÃO

A modelagem numérica de geração de petróleo consiste num importante avanço na caracterização dos sistemas petrolíferos, pois permite construir a história de geração do petróleo a partir de simulação numérica e interpretar, em escala regional, a sequência de eventos da evolução térmica da rocha geradora e o impacto em relação ao sincronismo com os elementos e processos dos sistemas petrolíferos. Os avanços científicos na área de modelagem de sistemas petrolíferos geram estimativas com base na integração dos dados geológicos e geoquímicos gerando como produtos modelos 1D, 2D e 3D, de acordo com a disponibilidade dos dados. As interpretações geoquímicas perfazem a base da modelagem geoquímica

favorecendo a compreensão exploratória da bacia em escala regional e, a partir do entendimento dos processos geológicos (tectonismo, sedimentação, dentre os mais utilizados) e os conceitos do sistema petrolífero em relação à rocha geradora (maturação, transferência de calor etc.) permite as simulações geoquímicas da evolução da bacia através do modelo de soterramento e fluxo térmico. Os parâmetros geoquímicos (carbono orgânico total, dados de pirólise Rock Eval, COT IH, IO, T_{max} , S1, S2) auxiliam na interpretação dos dados geoquímicos que permitem observar a relação da maturidade da rocha geradora em relação à profundidade. O aumento da profundidade em relação com temperatura máxima da pirólise Rock Eval e demais parâmetros pode fornecer informações sobre a maturação da rocha geradora.

Figura 1 - Fluxograma de tratamento de dados geoquímicos para modelagem

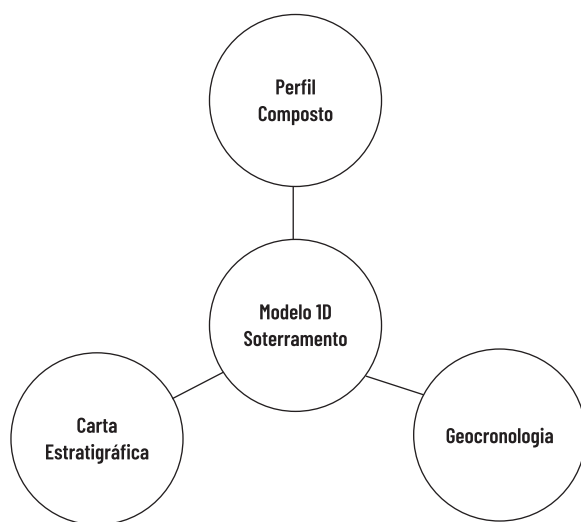


Fonte: elaborada pelos autores.

A modelagem 1D consiste em analisar, em perspectiva unidimensional, informações de diferentes poços, integrando-se as informações de cada poço para fornecimento de uma visão espacial em área. Essas informações são a profundidade (metros), topo e base das unidades estratigráficas

(geocronologia), litologia e interpretação geológica a partir de cartas estratigráficas. As profundidades das formações geológicas, dados de poços, são extraídas a partir do perfil composto, enquanto que as idades geocronológicas das formações geológicas são obtidas através da carta estratigráfica, em que a interpretação geológica permite inferir as litologias correspondentes para cada poço. Nos sistemas petrolíferos são utilizados os modelos de soterramento nos quais é reconstruída a história deposicional da bacia sedimentar a partir da sua formação.

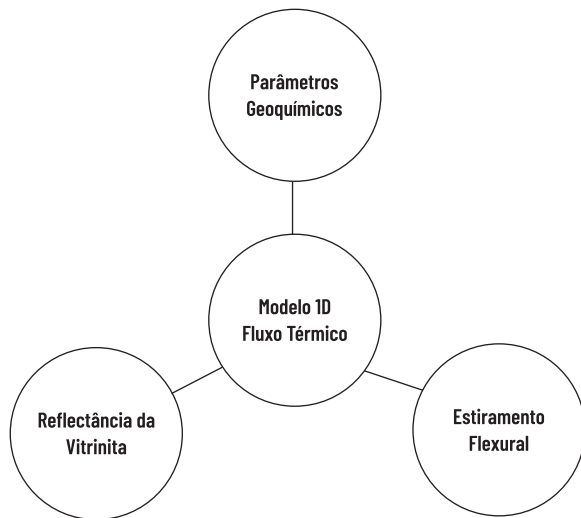
Figura 2 - Fluxograma de construção de modelo 1D de história de soterramento de bacias sedimentares



Fonte: elaborada pelos autores.

Os modelos de fluxo térmicos representam a variação de temperatura, em escala de bacia, ao longo do tempo geológico. A utilização de gráficos geoquímicos auxilia na contextualização da rocha geradora quanto à maturidade. Outra contribuição do modelo de fluxo térmico na maturação da rocha geradora é o fluxo de calor basal, que está relacionado com o estimamento crustal (espessura inicial e espessura final).

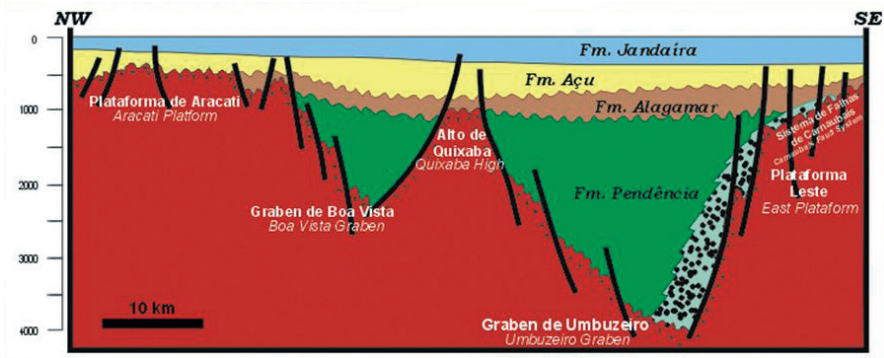
Figura 3 – Fluxograma de construção de modelo 1D de fluxo térmico para sistemas petrolíferos



Fonte: elaborada pelos autores.

As bacias sedimentares da plataforma continental brasileira e algumas em terra – como as bacias Potiguar, Ceará, Recôncavo e Espírito Santo – foram formadas durante o Período do Cretáceo, como consequência da ruptura e separação da América do Sul e África, durante o rompimento do supercontinente Gondwana, conferindo às bacias uma evolução tectonoestratigráfica que resultou na formação das bacias sedimentares com riftes, sag e sequências driftes em ambos os continentes. Em bacias sedimentares brasileiras que ocorrem os processos de rifteamento há transferência de energia térmica, este processo permite que as rochas geradoras, em conjunto com processos de soterramento e troca de calor, associado ao tempo e a profundidade, gerem hidrocarbonetos nas cozinhas de geração adequadas.

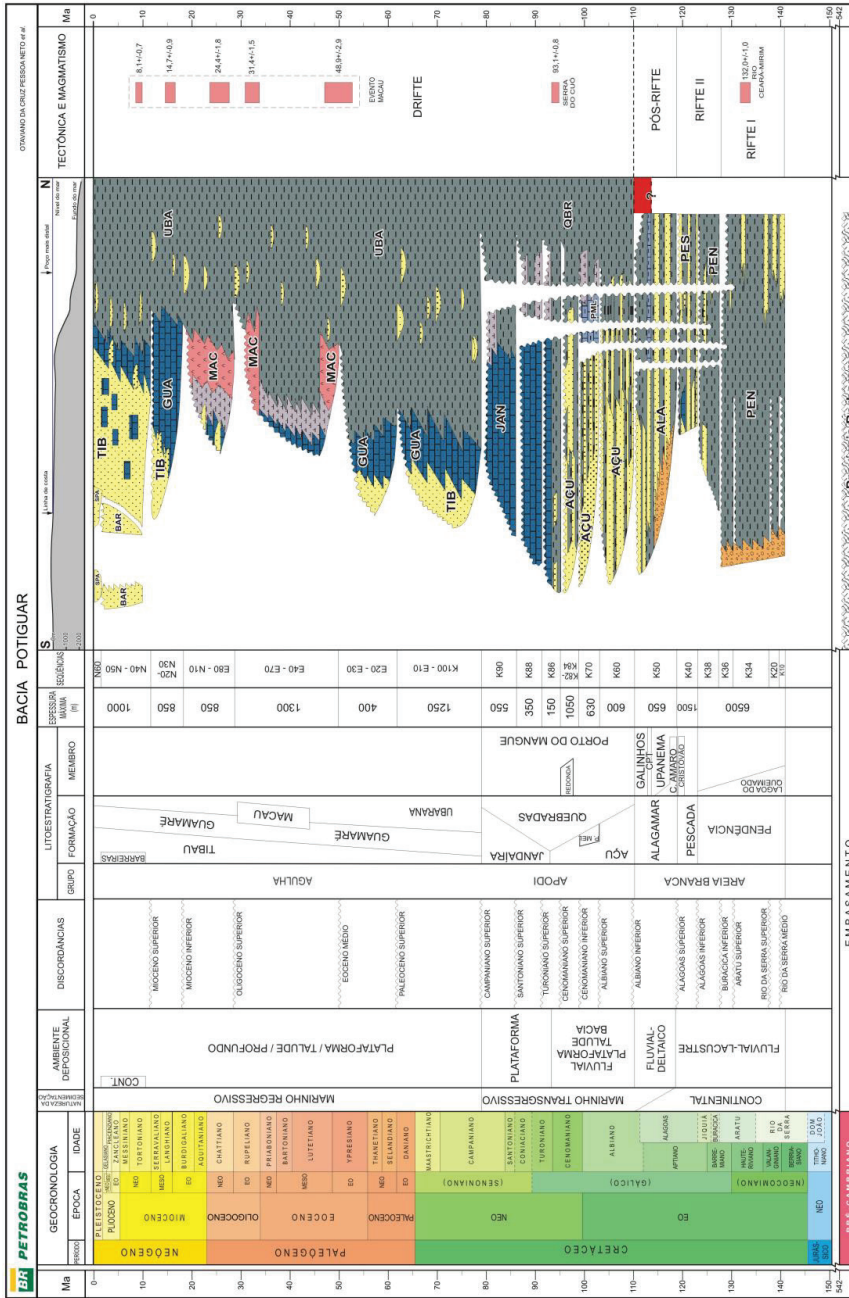
Figura 4 - Perfil esquemático da deposição e as unidades litológicas que ocorrem na Bacia Potiguar



Fonte: Bertani, Costa e Matos (1992).

O desenvolvimento exploratório da bacia, ao longo do tempo, foi definido em três grandes grupos (Areia Grande, Apodi e Agulha). A divisão da Formação Pendência em quatro sequências (Fávera *et al.*, 1992), inclusão da Formação Pescada ao final da fase rifte e as divisões de sequências deposicionais entre o Albiano/Turoniano (Araripe; Feijó, 1994). O sistema petrolífero da Formação Pendência é representado por petróleo gerado a partir de folhelhos lacustres, sendo armazenado em arenitos flúvio-deltaicos e turbidíticos com idade neocomiana e o querogênio encontrado é do tipo I, com sua ocorrência associada aos baixos estruturais (Bertani; Costa; Matos, 1992). Os reservatórios arenosos ocorrem em diversas fácies dentro do contexto lacustre e as trapas são do tipo estrutural relacionadas com blocos falhados e zonas de transferência, nas quais a forma são corpos arenosos turbidíticos envolvidos em folhelhos lacustres. Na revisão da carta estratigráfica da Bacia Potiguar feita por Pessoa Neto e demais autores (2007), ocorre o detalhamento das fases rifte I, II e pós-rifte, e drifte, representando por cada Formação correspondente e a geocronologia. Esta revisão foi feita a partir de informações coletadas em poços dessa bacia, permitindo um amplo estudo das informações geológicas.

Figura 5 – Carta estratigráfica da Bacia Potiguar



Fonte: Pessoa Neto e demais autores (2003).

O conceito de sistema petrolífero agrupa os diversos elementos e processos que controlam a existência de jazidas de petróleo numa bacia sedimentar. A evolução tectono-sedimentar meso-cenozóica da margem continental brasileira propiciou o desenvolvimento desses elementos-chave, cuja presença é requisito fundamental para que uma determinada região seja atrativa à prospecção petrolífera. A indústria petrolífera foi gradualmente percebendo, ao longo de décadas de exploração, que para se encontrar jazidas de petróleo de volume significativo era imperioso que um determinado número de requisitos geológicos ocorresse simultaneamente nas bacias sedimentares (Magoon; Dow, 1994). O estudo dessas características de maneira integrada e a simulação preliminar das condições ótimas para sua existência concomitante com o objetivo de permitir a diminuição do risco exploratório envolvido nas perfurações de poços.

Figura 6 – Resumo dos sistemas petrolíferos da bacia Potiguar

Sistema Lacustre Água Doce	Sistema Lacustre Água Salgada	Sistema Marinho Evaporítico
<ul style="list-style-type: none"> • Formação Pendência - (geradora/reservatório) • Formação Alagamar (reservatório) • Formação Pescada (geradora/reservatório) 	<ul style="list-style-type: none"> • Formação Alagamar - Açú (folheto gerador/reservatório) 	<ul style="list-style-type: none"> • Formação Alagamar (geradora) - reservatório (Formação Alagamar)

Fonte: elaborada pelos autores.

No Quadro 1 estão listados os poços e suas respectivas coordenadas seguido do mapa de localização desses poços na Bacia Potiguar.

Quadro 1 – Poços e coordenadas

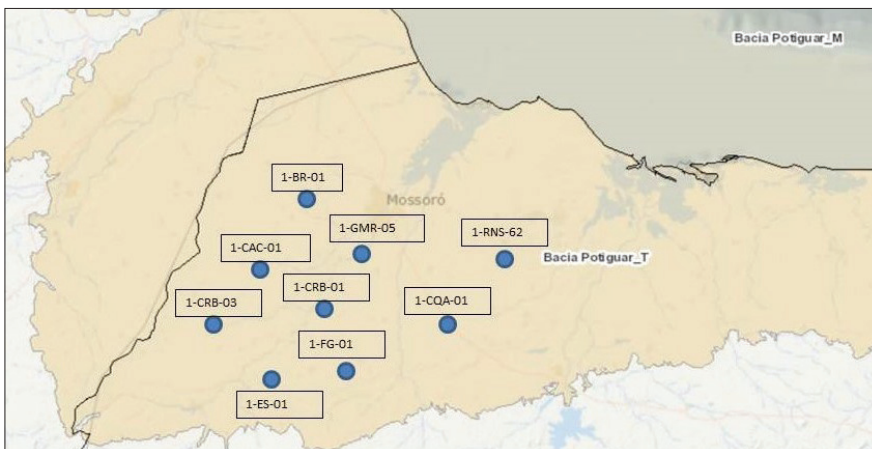
Poço	Coordenada UTM
1-CBR-1	X: 9385233.9 / Y: 685486.4
1-BR-1	X: 9387215.8 / Y: 691473.0
1-CAC-1	X: 9380036.3 / Y: 666179.7
1-CBR-3	X: 9393251.9 / Y: 658162.1

Continua...

Poço	Coordenada UTM
1-ES-1	X: 9393251.9 / Y: 658162.1
1-FG-1	X: 9406572.0 / Y: 729536.0
1-GMR-5	X: 9385431.8 / Y: 645452.1
1-RNS-62	X: 9438103.8 / Y: 786853.1
1-CQA-1	X: 9462400.8 / Y: 810581.6

Fonte: elaborado pelos autores.

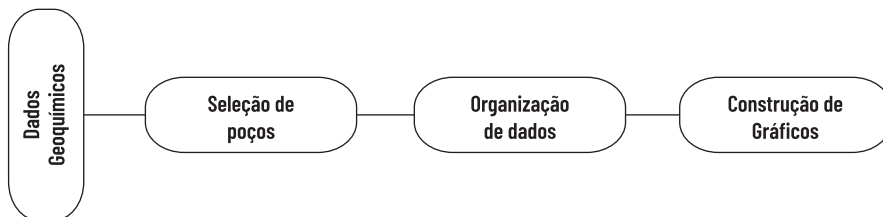
Figura 7 – Mapa de localização dos poços em terra da Bacia Potiguar



Fonte: Banco de Dados Exploração e Produção - BDEP/ANP (2016).

O tratamento de dados consistiu na construção de gráficos da profundidade em relação à temperatura máxima, carbono orgânico total, índice de hidrogênio e S₂, com base nos dados geoquímicos, e dessa maneira os gráficos geoquímicos permitiram interpretações no âmbito da maturidade, geração de óleo e/ou gás e qualidade do querogênio.

Figura 8 - Fluxograma do tratamento de dados geoquímicos



Fonte: elaborada pelos autores

A organização dos dados consiste em selecionar os parâmetros utilizados na construção de cada gráfico como profundidade e índice de hidrogênio para o poço 1-BR-1, onde já se percebe a carência da dados geoquímicos para o poço 1-BR-1 (Tabela 1).

Tabela 1 - Dados geoquímicos do poço 1-BR-1

Tipo amostra registrada (metros)	Topo amostra registrada (metros)	Base amostra registrada (metros)	COT-Teor de carbono orgânico total (%)	Resíduo insolúvel (%)	SI-Hidrocarbonetos livres (mg HC/g rocha)
Calha Pontual (Rocha)	1260	-	1,84	76	0,63
Calha Pontual (Rocha)	1494	-	2,57	72	1,05
Calha Pontual (Rocha)	1620	-	1,47	72	0,61
Calha Pontual (Rocha)	1656	-	1,88	76	0,6
Calha Pontual (Rocha)	1692	-	1,72	80	0,66
Calha Pontual (Rocha)	1800	-	2,44	80	0,7
Calha Pontual (Rocha)	2124	-	2,28	76	0,5
Amostra Intervalar Topo (Rocha)	2367	2380	2,62	76	0,97
Calha Pontual (Rocha)	954	-	3,54	76	1,6
Calha Pontual (Rocha)	972	-	3,06	80	1,24
Calha Pontual (Rocha)	1368	-	1,88	72	0,65
Calha Pontual (Rocha)	1602	-	1,37	72	0,47

Continua...

Calha Pontual (Rocha)	1674	-	1,3	76	4,48
Calha Pontual (Rocha)	1710	-	2,96	80	0,77
Calha Pontual (Rocha)	1746	-	1,9	80	0,58
Calha Pontual (Rocha)	1764	-	1,58	76	0,5
Calha Pontual (Rocha)	1836	-	3,5	80	0,54
Calha Pontual (Rocha)	1998	-	2,24	80	0,94
Calha Pontual (Rocha)	2340	-	1,38	80	0,47
Testemunho Intervalar Meio (Rocha)	2367	2380	2,4	80	0,61
Testemunho Intervalar Base (Rocha)	2367	2380	3,05	80	0,66
Calha Pontual (Rocha)	2394	-	1,63	80	0,52
Tipo amostra registrada (metros)	S2- Hidrocarbonetos liberados (mg HC/g rocha)	S3-CO₂ liberado (mg CO₂/g rocha)	Temperatura máxima (°C)	Índice de hidrogênio S2/COT (mg HC/g COT)	Índice de oxigênio S3/COT (mg CO₂/g COT)
Calha Pontual (Rocha)	9,19	0,64	431	499,45651	34,78261
Calha Pontual (Rocha)	14,1	0,76	427	548,63818	29,57199
Calha Pontual (Rocha)	7,54	0,66	437	512,92517	44,89796
Calha Pontual (Rocha)	8,87	1,04	439	471,80853	55,31915
Calha Pontual (Rocha)	8,53	0,52	437	495,93021	30,23256
Calha Pontual (Rocha)	13,15	0,46	434	538,93445	18,85246
Calha Pontual (Rocha)	8,48	0,59	437	371,92981	25,87719
Amostra Intervalar Topo (Rocha)	6,09	0,13	439	232,44276	4,96183
Calha Pontual (Rocha)	19,83	1,14	420	560,16949	32,20339
Calha Pontual (Rocha)	19,28	0,98	420	630,06537	32,02615
Calha Pontual (Rocha)	9,07	0,66	427	482,44681	35,10638
Calha Pontual (Rocha)	7,12	0,61	436	519,70801	44,52555
Calha Pontual (Rocha)	4,85	3,52	425	373,07693	270,76923
Calha Pontual (Rocha)	18,97	0,55	439	640,87836	18,58108
Calha Pontual (Rocha)	7,17	0,34	434	377,36844	17,89474

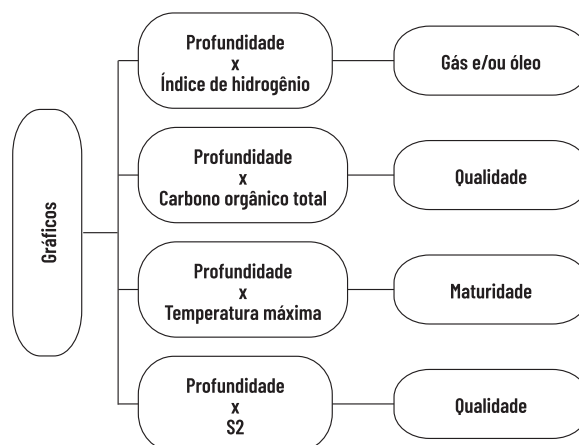
Continua...

Calha Pontual (Rocha)	6,74	0,44	433	426,58224	27,8481
Calha Pontual (Rocha)	22,59	0,76	442	645,42859	21,71428
Calha Pontual (Rocha)	10,45	0,5	438	466,51782	22,32143
Calha Pontual (Rocha)	2,64	0,34	442	191,30437	24,63768
Testemunho Intervalar Meio (Rocha)	5,69	0,12	440	237,08331	5
Testemunho Intervalar Base (Rocha)	8,09	0,22	443	265,24591	7,21311
Calha Pontual (Rocha)	3,73	0,31	443	228,83437	19,01841

Legenda: - = dado não fornecido pela ANP

Fonte: dados fornecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (1986).

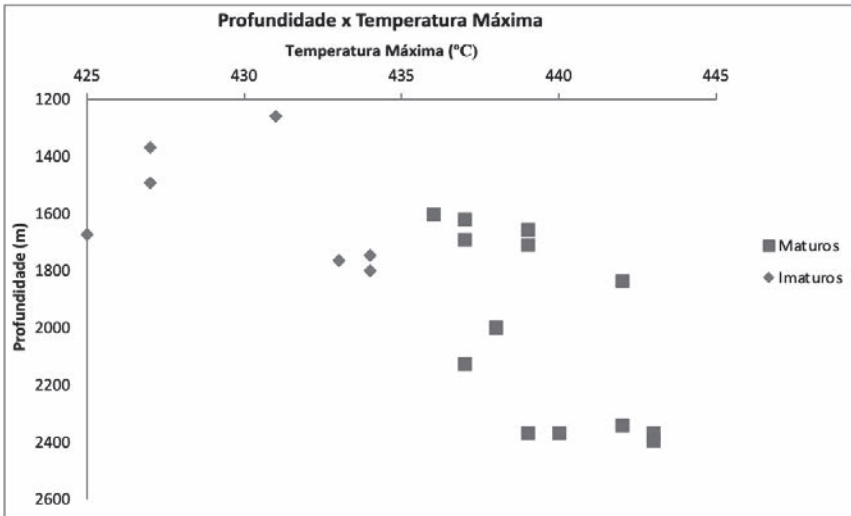
Figura 9 – Fluxograma de demonstração da construção dos gráficos geoquímicos



Fonte: elaborada pelos autores.

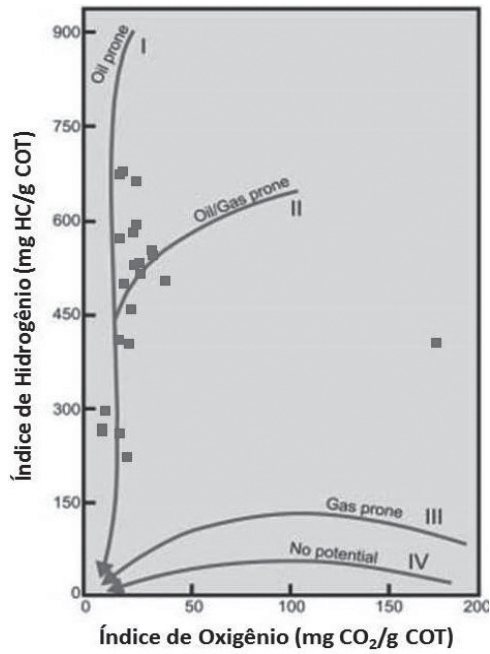
Os gráficos geoquímicos a seguir representam o tratamento de dados realizado na primeira etapa para os resultados geoquímicos. Os poços selecionados foram os 1-BR-1, sendo que o primeiro foi utilizado na modelagem de sistemas petrolíferos 1D e outro foi descartado por não apresentar dados geoquímicos suficientes para a modelagem.

Gráfico 1 – Gráfico da relação profundidade x índice de hidrogênio do poço 1-BR-1



Fonte: elaborado pelos autores.

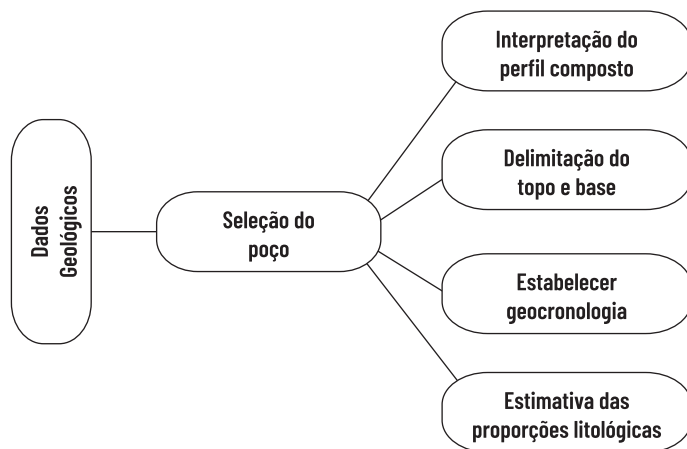
Gráfico 2 – Diagrama de Van Krevelen aplicado para o poço 1-BR-1



Fonte: elaborado pelos autores.

Analisando o comportamento nos gráficos geoquímico de profundidade e índice de hidrogênio para o poço 1-BR-1 identificamos que a geração de óleo e gás ocorre através da diminuição no índice de hidrogênio nas amostras com maior maturidade, predominando assim o querogênio tipo I / II.

Figura 10 - Fluxograma de demonstração do tratamento dos dados geológicos



Fonte: elaborada pelos autores.

Importante ressaltar que na profundidade é considerado do mais raso ao mais profundo, por isso o valor do topo é 0 e atinge 50 metros. Enquanto na idade geocronológica começa do mais antigo, 92 Ma, para o mais recente, zero, decorrente da história de soterramento da bacia. Os valores da idade foram estabelecidos com base na carta estratigráfica da Bacia Potiguar. Na construção do banco de dados geológicos foram utilizadas as informações extraídas do perfil composto, fornecido pela ANP e informações da carta estratigráfica da Bacia Potiguar. Na Tabela 2, a partir do topo e da base da Formação foram interpretados intervalos representativos, ou seja, espessura da rocha geradora (Formação Pendência) que de acordo com a interpretação dos gráficos geoquímicos indicaram potencial representatividade de hidrocarboneto. Trata-se de uma análise feita em conjunto com as informações geoquímicas e a interpretação do perfil composto.

Tabela 2 - Banco de Dados Geológico para o poço 1-BR-01

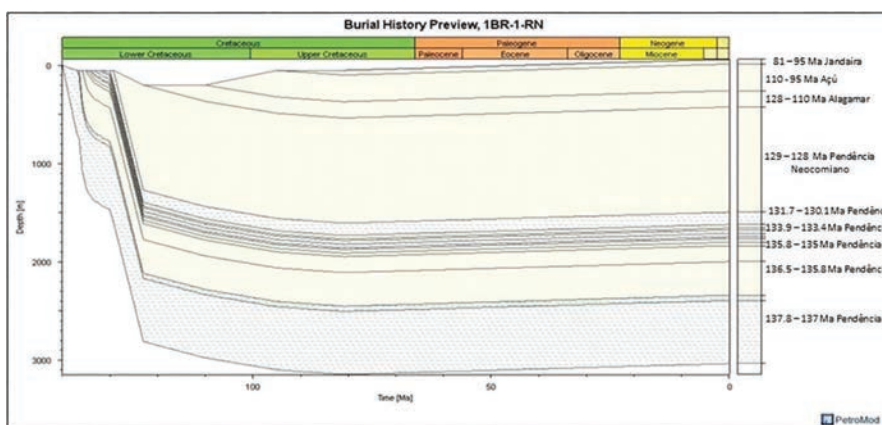
Geocronologia	Formação	Profundidade		Deposição		Proporção Litológica
		Topo (m)	Base (m)	Topo (Ma)	Base (Ma)	
Senoniano	Jandaíra	0	50	79	0	70Calc_10ShL_20Sand
Albiano	Açu	50	320	105	79	10Calc_45ShL_Sand
Aptiano	Alagamar	330	500	113	105	10ShL_45Sit_45Sand
Barremiano	Pendência	1260	1250	128	113	70ShL_30Sit
Barremiano	Pendência	1368	1350	129.3	128	40ShL_60Sand
Barremiano	Pendência	1494	1450	130.1	129.3	70ShL_20Sit_10Sand
Barremiano	Pendência	1620	1600	131.7	130.1	70ShL_30Sit
Neocomiano	Pendência	1656	1630	132.1	131.7	60ShL_40Sit
Neocomiano	Pendência	1674	1650	133.4	132.8	10ShL_60Sit_30Sand
Neocomiano	Pendência	1710	1700	133.9	133.4	60ShL_40Sand
Neocomiano	Pendência	1746	1730	134.2	133.9	60ShL_20Sit_20Sand
Neocomiano	Pendência	1764	1750	134.7	134.2	20ShL_30Sit_50Sand
Neocomiano	Pendência	1800	1880	135	134.7	40ShL_10Sit_50Sand
Neocomiano	Pendência	1836	1810	135.8	135	30ShL_70Sand
Neocomiano	Pendência	1998	1980	136.5	135.8	20ShL_80Sand
Neocomiano	Pendência	2340	2330	137	136.7	30ShL_70Sit
Neocomiano	Pendência	2394	2380	137.8	137	70ShL_30Sand

Fonte: elaborada pelos autores.

A modelagem geoquímica de rochas geradoras é uma ferramenta bastante utilizada na avaliação de uma bacia sedimentar em escala regional. Durante o processo de modelagem, estão inseridas informações dos elementos geológicos na exploração (armadilha, trapa, selo etc.) associados com informações do tempo de hidrocarboneto, geração, migração etc. As interpretações associadas aos dados geoquímicos (COT, pirólise e petrografia orgânica) permitem a descrição da matéria orgânica e identificação da rocha geradora da Formação Pendência. Na modelagem de fluxo térmico para a rocha geradora o propósito é compreender os processos de

maturação do petróleo em um sistema petrolífero da área através dos modelos 1D ou 2D. Os modelos 2D geram resultados de uma possível distribuição do hidrocarboneto, a utilização de *softwares* específicos permite a geração, simulação e exibição de modelos geoquímicos. O valor da paleobatimetria e erosão foram utilizados conforme trabalhos publicados na área de modelagem de sistemas petrolíferos e o Gráfico 3 representa a modelagem de soterramento 1D para os poços 1-BR-01, onde pode-se observar a sequência das Formações, do topo para base, são: Jandaíra, Açú, Alagamar e Pendência (de idade do Barremiano e Neocomiano).

Gráfico 3 - Modelos de soterramento 1D do poço 1-BR-01

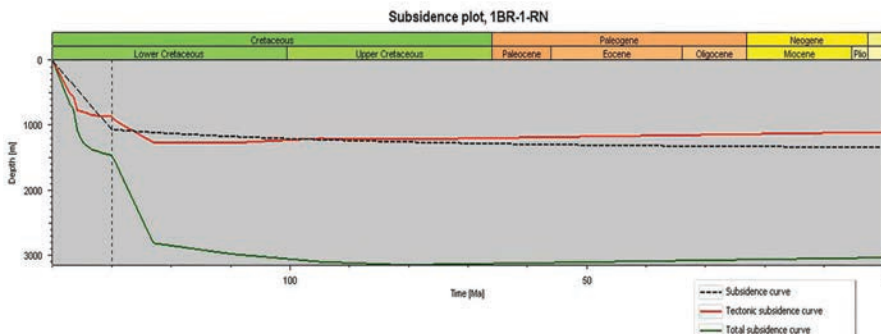


Fonte: elaborado pelos autores.

O Gráfico 4 representa o gráfico de subsidência do poço 1-BR-01 correspondente ao evento tectônico relacionado à fase de estiramento crustal da Bacia Potiguar. O fornecimento do calor ao longo do tempo e o efeito de carga configuram processos que influenciam na maturação da rocha geradora. A curva de subsidência total, em verde, representa o efeito carga, ou seja, a ação do peso das camadas associado as forças tectônicas, calculada a partir da calibração feita com base no banco de dados geológico. A curva de subsidência tectônica, em vermelho, é uma estimativa feita sem considerar o efeito de carga, na qual é analisada a abertura tectônica ao

longo do tempo geológico. A curva de subsidência (pontilhada) é calculada através dos parâmetros β/δ , estiramento crustal e propagação térmica, inseridos no Petromod e estimados com base nas curvas anteriores, são uma média atribuída aos valores das curvas anteriores.

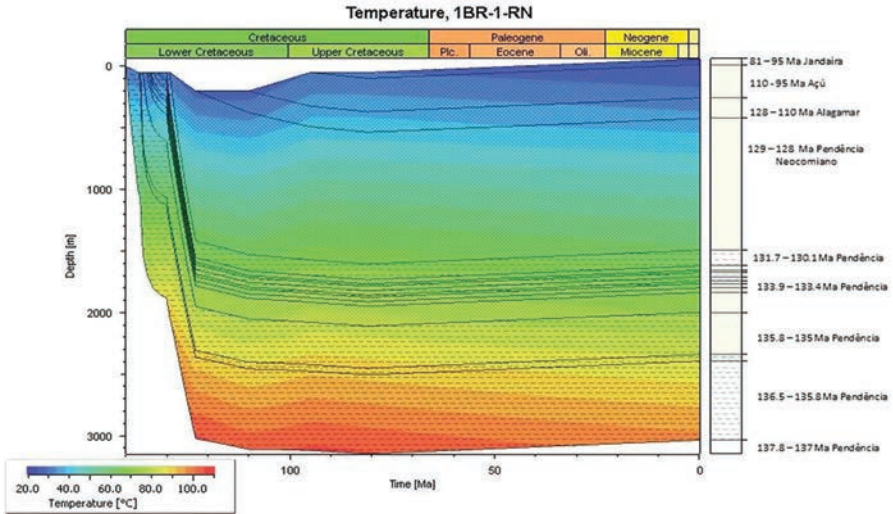
Gráfico 4 – Gráfico de subsidência dos poços 1-BR-01



Fonte: elaborado pelos autores.

Nos modelos de fluxo térmico, o parâmetro que ajuda na restrição das medidas de maturidade térmica é reflectância da vitrinite, retratando que a história de calor na Bacia Potiguar consiste numa etapa posterior a história de soterramento. Os gráficos geoquímicos exibem o comportamento da rocha geradora em poço (i.e. profundidade x temperatura máxima). A medida de fluxo de calor é bastante utilizada em modelagem de bacias sedimentares petrolíferas. Obteve-se o modelo de fluxo térmico 1D para o poço 1-BR-01 com a janela de geração para a Formação Pendência (Barremiano) no Cretáceo Superior, com uma profundidade de 1800m e idade entre 133,9 Ma e 133,4 Ma.

Gráfico 5 – Modelos 1D de fluxo térmico dos poços 1-BR-01



Fonte: elaborado pelos autores.

A modelagem 1D de sistemas petrolíferos da rocha geradora da Bacia Potiguar, a Formação Pendência, apresentou aspectos relevantes para o meio acadêmico-científico e para a área da indústria de petróleo, pois o produto obtido com a utilização do procedimento de modelagem para bacias sedimentares permitiu representar a história de soterramento da Bacia Potiguar, a partir da interpretação do perfil composto e carta estratigráfica dessa bacia. Foi possível ainda construir modelos de fluxo térmico para a rocha geradora (Formação Pendência), mesmo com poucos dados disponíveis. A partir dos gráficos geoquímicos é possível observar que as amostras dos poços variam de imaturos a maduros, demonstrando que na área foi gerado óleo e gás a partir de querogênio dos tipos I / II, apresentando contexto favorável na construção dos modelos 1D.

REFERÊNCIAS

ARARIPE, P. T.; FEIJÓ, F. Bacia Potiguar. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 127-141, 1994.

BERTANI, R. T.; COSTA, I. G.; MATOS, R. M. D. Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e “habitat” do petróleo na Bacia Potiguar. In: GABAGLIA, G. P. R.; FÁVERA, J. C. D. *et al. Estratigrafia de sequências da formação pendência, Bacia Potiguar*. Rio de Janeiro: Petrobras: DEPEX: CENPES, 1992.

MAGOON, L. B.; DOW, W. G. The Petroleum System. In: MAGOON, L. B.; DOW, W. G. (ed.). *The petroleum system: from source to trap*. Oklahoma: The American Association of Petroleum Geologists, 1994. p. 3-24. (Serie American Association of Petroleum Geologists, v. 60).

MILANI, E. J. (ed.). *Origem e evolução de bacias sedimentares*. Rio de Janeiro: Petrobras, 1990.

PESSOA NETO, O. C. *et al.* Bacia Potiguar. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 357-369, 2007.

CAPÍTULO 2

MODELAGEM DE UM SISTEMA DE INJEÇÃO CÍCLICA DE VAPOR COM PRODUÇÃO ALTERNADA (ICVPA) COM SELO DE ÁGUA PARA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

REGINA FERREIRA VIANNA
MARINA FONTES DA CUNHA SOUSA OTA
RICARDO DE ANDRADE MEDRONHO
PAULO ROBERTO BRITTO GUIMARÃES

INTRODUÇÃO

Os métodos alternativos e complementares de recuperação de petróleo são usados em reservatórios cuja produção através da energia natural atingiu baixo rendimento. Tais métodos interferem nas características do reservatório favorecendo a recuperação do óleo retido nas rochas. Desse modo, aumentar a vida útil produtiva do reservatório contribuirá para o aumento do fator de recuperação do reservatório.

Em particular, os métodos avançados (miscíveis, químicos ou térmicos) são utilizados em reservatórios que contêm óleo com alta viscosidade ou nos quais há elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo. Os métodos térmicos se baseiam na característica da redução de viscosidade com o aumento da temperatura. Os principais são: a injeção de fluidos aquecidos (água quente ou vapor) e a combustão *in situ* (Oliveira, 2016; Thomas, 2004; YanYong *et al.*, 2017).

A injeção cíclica de vapor é um método especial de recuperação que tem a vantagem de usar um fluido limpo com poucos impactos ambientais. Entretanto, esse processo necessita da intervenção de uma sonda na etapa de montagem do sistema de injeção e, posteriormente, na composição do sistema de produção. Além disso, a introdução de calor na formação causa estresse e deformação no revestimento e promove expansão térmica dos grãos da rocha causando fraturas e aumento da permeabilidade, impactando no desempenho dos poços (Alvarez; Han, 2013). O poço perfurado deve ser todo cimentado com uma cimentação especial para evitar colapso e falha no revestimento. As falhas no revestimento são dispendiosas para reparar, resultam em diminuição da produção. Isso implica no impacto econômico da parada de produção.

O estresse térmico é induzido pela incompatibilidade das propriedades de expansão térmica da bainha de cimento e do aço do revestimento, o que pode levar à geração de microrganismos ou fissuras quando a temperatura varia rapidamente no poço de recuperação térmica. Isso é ainda pior se considerarmos que os métodos de recuperação térmica de petróleo são aplicados em poços antigos, nos quais os revestimentos estão mais desgastados e não possuem a mesma resistência térmica de quando fabricados. Além disso, são poços geralmente não preparados para receber injeção de vapor ou aplicação de altas temperaturas (Bo, 2014). Quando o poço não for preparado para efetuar injeção de vapor deve se equipar o poço com coluna isolada para que o poço seja perdido no futuro.

O sistema ICVPA (Injeção Cíclica de Vapor com Produção Alternada), patenteado pela empresa ENGEPEP, é um desenvolvimento tecnológico

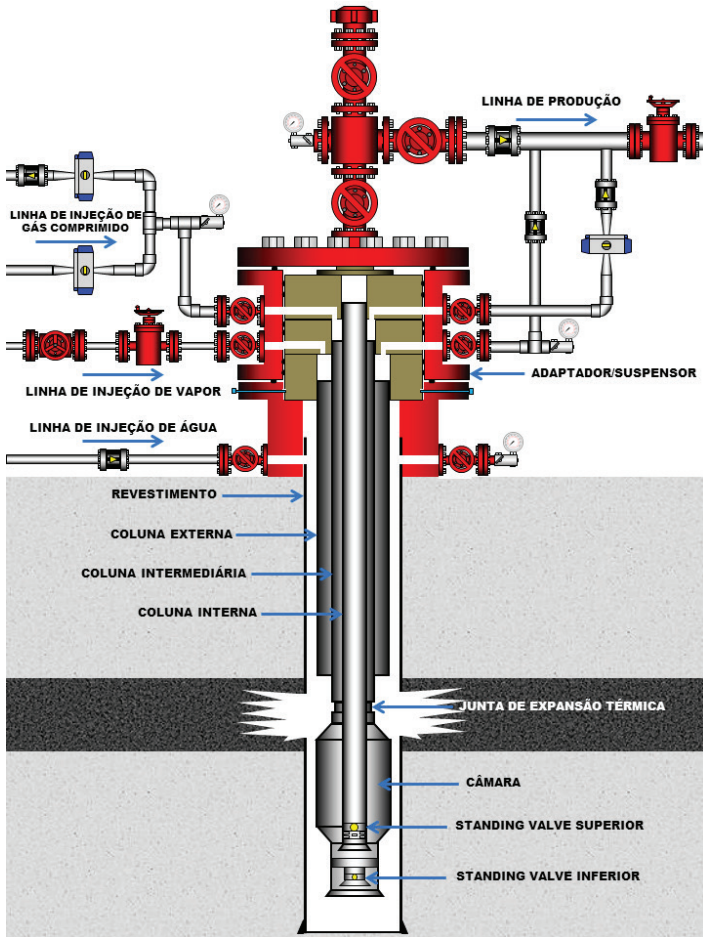
que possibilita que os processos de injeção de vapor e de elevação de petróleo sejam realizados em uma única estrutura, através da adição de colunas concêntricas ao sistema de elevação BPZ (Bombeio Pneumático do Tipo Z), sem a necessidade de intervenções de sonda (Franco; Miyaji, 2016). Ao prescindir da troca das composições de injeção de vapor pela de produção, e vice-versa, esse sistema evita perdas de produção, reduz custos e riscos associados a essas intervenções.

Em 2014, a Petrobras testou em um dos poços do campo de Castanhal (poço CL-3) o método de injeção ICVPA e o comparou com o de Bombeio Mecânico (BM) com a CPT (Composite Pumping Tree). Os resultados com o ICVPA foram superiores em 27% a 97% aos do BM com a CPT, demonstrando a eficiência do método, principalmente em poços profundos e desviados, onde o BM costuma apresentar problemas (Denipote, 2014). Este resultado obtido no início da produção após a injeção de vapor pode ser explicado pela maior limitação que o bombeio mecânico tem na produção com alta incidência de gás ou vapor no fluido.

No sistema ICVPA original, o espaço anular entre o revestimento e a coluna externa é isolado por um *packer*¹. O vapor é injetado no espaço anular entre a coluna externa e a coluna intermediária até atingir a formação, enquanto o gás pressurizado para a elevação do fluido acumulado na câmara do BPZ é injetado no espaço anular entre a coluna intermediária e a coluna interna. Com o intuito de resolver o problema do estresse térmico do revestimento devido ao aquecimento causado pelo vapor d'água circulante, a ENGEPEP propôs uma modificação, eliminando a junta e o *packer* térmico do sistema original e introduzindo um fluxo de água tratada que serve como selo e controla a temperatura do revestimento durante a injeção do vapor. Esse sistema, esquematizado na Figura 1, foi denominado ICVPA com selo de água.

1 Tipo de obturador inflável, permanente, que pode ser instalado na coluna de revestimento para promover a vedação do espaço anular em pontos críticos ou para o isolamento de intervalos de interesse, a exemplo de reservatórios naturalmente fraturados (Thomas, 2004).

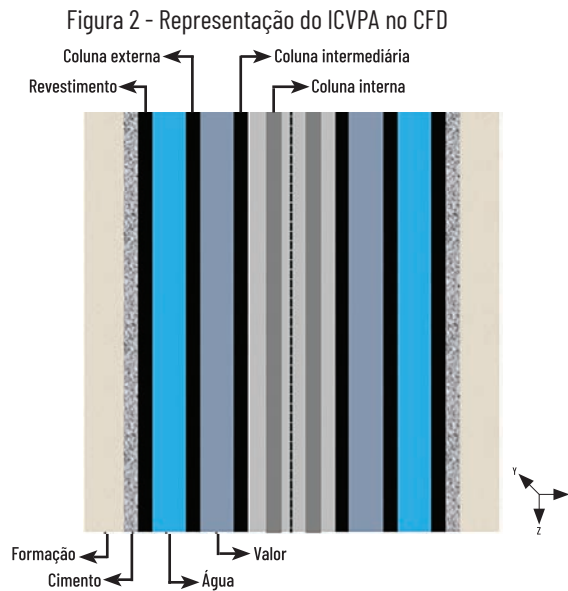
Figura 1 - Esquema da composição do ICVPA com selo de água e corte transversal do ICVPA com selo de água e suas colunas constituintes



Fonte: Franco e Miyaji (2016).

O grande desafio da utilização do sistema ICVPA com selo de água envolve a determinação da vazão do fluxo de água para evitar que o revestimento seja submetido a temperaturas acima da máxima permitida. Desse modo, um trabalho de modelagem e simulação é requerido, visando descrever a dinâmica da troca térmica no interior do sistema. Devido à complexidade geométrica envolvida e aos resultados de pesquisas anteriores

(Bo, 2014; Yao; Liu, 2015), escolheu-se o uso do CFD (Fluidodinâmica Computacional) para modelar e simular o escoamento dos fluidos dentro dos espaços anulares do sistema. A Figura 2 mostra a representação esquemática do ICVPA usada como base para a simulação. A região cinza clara central representa o petróleo que flui do poço para o exterior. No primeiro espaço anular, delimitado pelas colunas interna e intermediária, escoo o gás de pressurização (cinza claro) para elevação do fluido. Em seguida, o vapor (cinza mais escuro) flui no segundo espaço anular entre as colunas intermediária e externa. A água líquida (cor azul) é injetada no terceiro espaço anular entre a coluna externa e o revestimento. Por fim, há uma camada de cimento e a formação rochosa.



Fonte: Franco e Miyaji (2016).

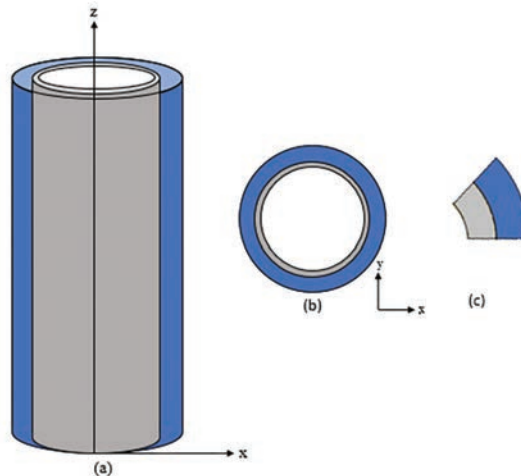
METODOLOGIA

O *software* comercial utilizado foi o ANSYS® 18.0. As construções das geometrias e malhas foram realizadas no *Design Modeler e Meshing*,

respectivamente, ambos constituintes do pacote computacional ANSYS® CFX 18.0. A simulação foi realizada em um computador com configuração básica de processador de 8 núcleos de 2,80 GHz da Intel (Core i7) e memória RAM de 8 Gb. Para desenvolvimento dos modelos de mudança de fase e perda de carga foi utilizado o *software* comercial Matlab®.

A geometria utilizada na simulação foi uma simplificação do sistema original, na qual, após testes, desprezaram-se os efeitos das paredes sólidas nos perfis de temperatura e consideraram-se apenas os domínios de água e vapor, conforme a Figura 3. Utilizou-se uma malha hexaédrica estruturada em blocos, com 405.000 elementos e, visando reduzir o esforço computacional, simulou-se apenas uma fatia de 5° de tubulação, após os testes prévios que indicaram que o tamanho da fatia não influencia os resultados. (Ota, 2019; Sousa *et al.*, 2019).

Figura 3 - Geometria usada com dois domínios:
(a) Geometria completa; (b) Visão periférica; (c) Fatia de 5°



Fonte: Franco e Miyaji (2016).

Utilizou-se para o cálculo da viscosidade a equação disponível em Çengel e Cimbala (2015). As propriedades da água foram as mesmas do banco de dados do ANSYS CFX e para o vapor usou-se a equação de estado

de Peng-Robinson. O vapor alimentado ao sistema foi superaquecido. As simulações foram realizadas considerando-se estado estacionário e modelo homogêneo. O modelo de troca térmica utilizado foi o *Thermal Energy*, por representar baixa velocidade de escoamento e o modelo de turbulência escolhido foi o *SST*, por ser um modelo que calcula a camada limite e nos fornece uma resposta mais precisa da temperatura na parede do revestimento.

Para as condições iniciais, tanto do domínio água quanto do vapor, foram utilizados os valores de pressão e temperatura que foram fornecidos pela ENGEPET como condições padrão de operação do ICVPA: pressão de 103,42 bar (1500 psia) para os dois fluidos e temperatura de 303,15 K (30°C) e 588,15 K (315°C) para a água e vapor, respectivamente.

Para as condições de contorno na entrada, o ANSYS CFX fornece a opção de inserir vazão mássica ou pressão e para as condições de contorno na saída existem as opções *opening* e *outlet*, sendo que a opção *opening* suporta entrada e saída simultâneas e geralmente é a opção mais estável em simulações. Porém, ela somente fornece opção de inserir pressão e velocidade, que são parâmetros desconhecidos da simulação. Portanto, optou-se em utilizar a opção “outlet”, inserindo a vazão mássica nas condições de contorno da saída e inserindo pressão e temperatura nas condições de contorno da entrada.

A vazão de vapor escolhida foi de 120 ton/dia, próxima à utilizada no ICVPA no campo de Castanhal (Denipote, 2014), e a vazão inicial de água de 90 m³/dia foi considerada como desejável em operações da empresa. Após definição do modelo para o CFD, outras vazões foram simuladas visando-se encontrar aquela que não permitisse que o revestimento excedesse a temperatura de 100°C.

As paredes dos domínios água e vapor foram definidas como adiabática e condição de aderência. A hipótese de parede adiabática implicará na temperatura mais crítica nas paredes, garantindo assim, a modelagem da máxima temperatura possível.

Para a definição dos parâmetros para o solucionador, optou-se por *First Order* para o modelo de turbulência e *High Resolution* para a advecção

(Incropera *et al.*, 2008), um controle de tempo do tipo *Physical Timescale* com valores ajustados durante as simulações, de acordo com suas necessidades. O critério de convergência utilizado foi o *imbalances* abaixo de 0,5% e as variáveis temperatura e pressão na saída dos domínios água e vapor foram acompanhadas até verificar que o estado estacionário foi atingido.

O poço foi dividido em seções de 5 metros de comprimento, visando reduzir a complexidade do modelo e o tempo de simulação. As saídas de uma seção eram utilizadas como condição de contorno inicial da simulação sequencial. Para as condições iniciais dos domínios foram utilizadas as médias das temperaturas e pressões na saída da simulação predecessora. O comprimento total da tubulação a ser simulado foi definido após a temperatura do revestimento se igualar à temperatura da coluna intermediária, mostrada nas Figura 1 e 2.

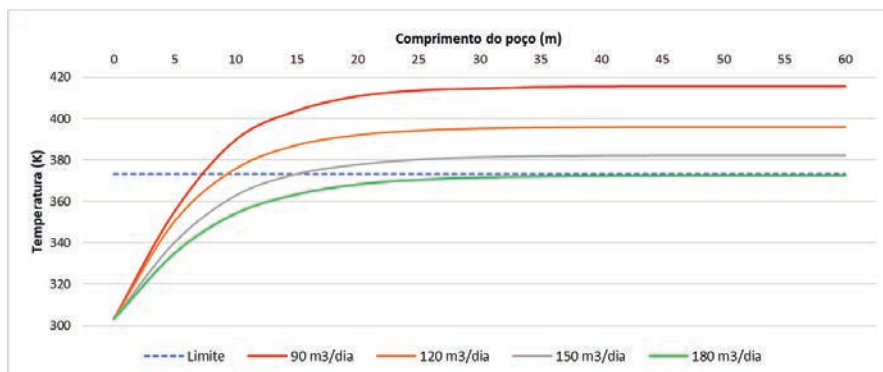
Como o modelo empregado no ANSYS CFX não considera a condensação do vapor, foram estudados dois outros modelos utilizando o *software* Matlab®. Um modelo considerando a mudança de fase, porém, sem considerar a perda de carga do vapor, baseado no modelo de Satter (1965), e um outro modelo considerando tanto a mudança de fase quanto a perda de carga, baseado no modelo de Gu e demais autores (2015). O objetivo de estudar esses dois modelos, juntamente àquele desenvolvido no ANSYS CFX, é verificar numericamente a importância dessas variáveis no sistema, para que elas possam auxiliar no controle de temperatura do revestimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas simulações em quatro diferentes vazões (90 m³/dia, 120 m³/dia, 150 m³/dia e 180 m³/dia) para se analisar a influência da vazão no perfil de temperatura do poço. A temperatura máxima a ser atingida pelo revestimento deve ser em torno de 373K, conforme recomendações do fabricante. Observa-se no Gráfico 1 que esse valor só é alcançado para uma vazão de água de 180 m³/dia. As simulações foram interrompidas

quando a temperatura do revestimento se manteve inalterada entre duas simulações consecutivas. Observou-se que, para todas as vazões, a maior troca térmica ocorre nos primeiros 25 a 30 m de profundidade.

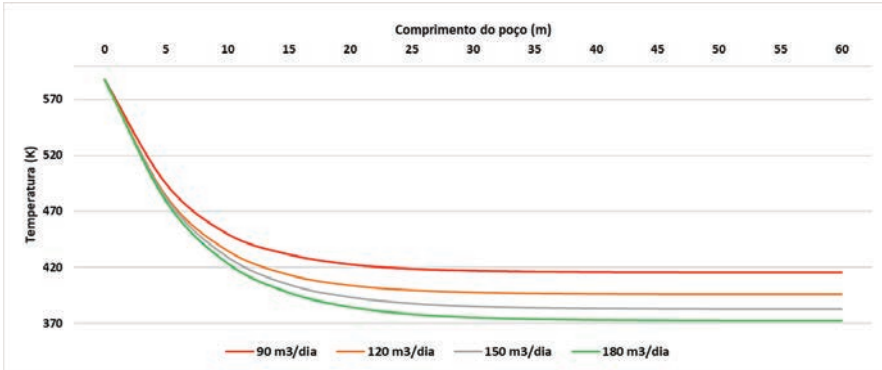
Gráfico 1 – Comportamento da temperatura do revestimento ao longo de 60 metros de profundidade de poço, para as quatro vazões estudadas. A linha tracejada representa o limite de temperatura do revestimento de 373 K



Fonte: elaborado pelos autores.

A fim de verificar o comportamento da temperatura da coluna intermediária (que separa o sistema de vapor do sistema de produção), construiu-se um gráfico da temperatura ao longo da profundidade do poço (Gráfico 2). Observa-se que a temperatura na parede da coluna intermediária também começa a se estabilizar perto dos 30 metros de profundidade e em no máximo 55 metros ela se iguala à temperatura no revestimento para todas as vazões. Porém, observa-se uma leve tendência de aumento da profundidade de estabilização da temperatura do revestimento com a vazão de água, pois há um menor tempo para troca térmica. Quando a vazão de água sofre uma determinada variação, há relação direta com o coeficiente de transferência de calor por convecção, o qual é afetado pela mesma variação. Logo, o aumento da vazão mássica resulta na redução da temperatura do fluido na saída da tubulação.

Gráfico 2 – Comportamento da temperatura da coluna intermediária ao longo da profundidade do poço, para as quatro vazões estudadas

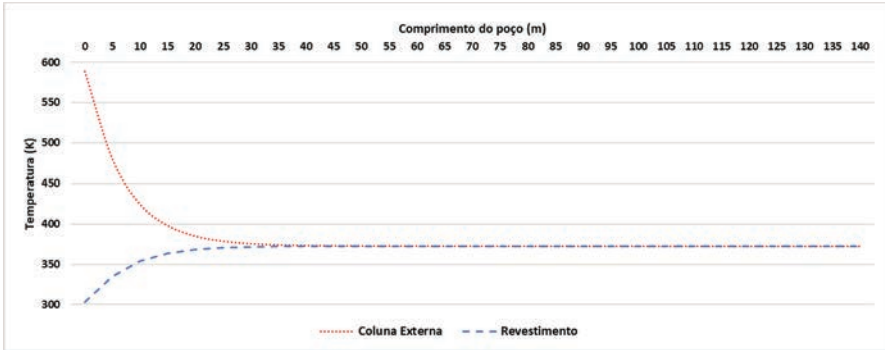


Fonte: elaborado pelos autores.

O Gráfico 2 mostra os perfis de temperatura no revestimento e na coluna intermediária para simulação de 140 m de profundidade de poço e vazão de água de 180 m³/dia, única que leva a se atingir a temperatura máxima permitida para o revestimento (100 °C).

Como se trata de um sistema inovador ainda em desenvolvimento, não foi possível realizar testes físicos para validação dos resultados numéricos e não há dados na literatura, desse modo, a verificação do modelo foi feita em nível qualitativo. Assim, optou-se por utilizar um modelo implementado no *software* Matlab® para avaliar o modelo desenvolvido. Porém, foram necessárias algumas considerações e simplificações. Desse modo, a equação de energia foi rearranjada em termos do fluxo térmico e simplificada considerando-se somente a transferência de calor na direção axial, a troca de calor sensível do vapor e algumas propriedades termofísicas constantes (ρ , C_p e U).

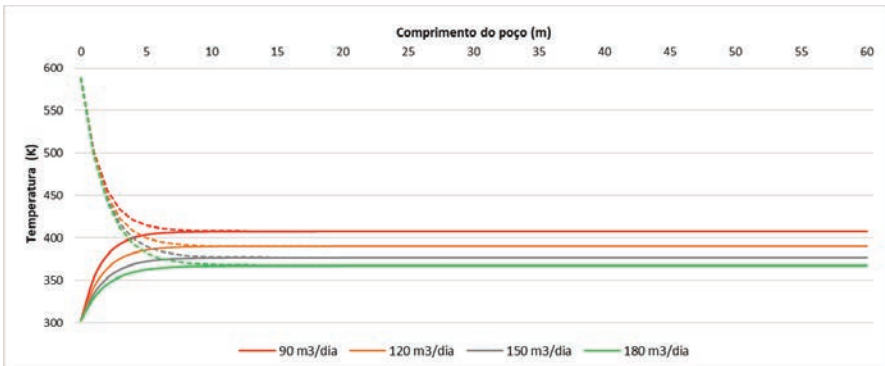
Gráfico 3 - Comportamento do perfil de temperatura do revestimento e da coluna intermediária, ao longo da profundidade de poço, para a vazão de água de 180 m³/dia



Fonte: elaborado pelos autores.

Os perfis de temperatura da água e do vapor para as quatro vazões estudadas e implementadas no *software* Matlab® podem ser vistos no Gráfico 4. Observa-se que, para todas as vazões, houve o equilíbrio da temperatura da água e do vapor entre 10 e 15 m de profundidade.

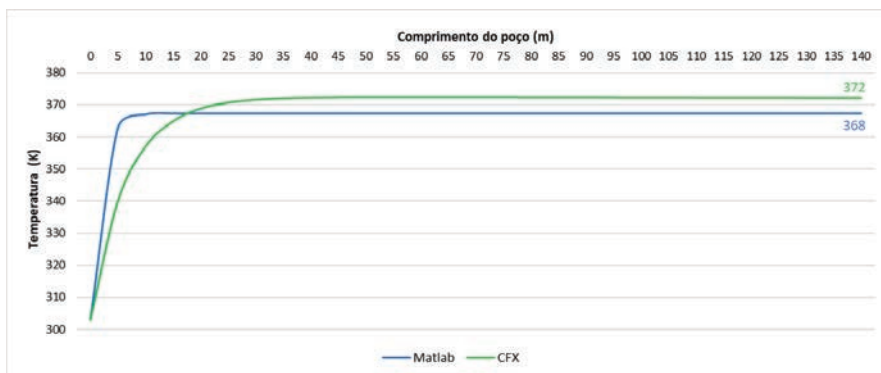
Gráfico 4 - Perfil de temperatura da água e do vapor, no Matlab®, para as quatro vazões estudadas, ao longo de 60 m de profundidade de poço. As linhas contínuas representam a temperatura da água e as tracejadas a do vapor



Fonte: elaborado pelos autores.

Para comparar os resultados utilizou-se a vazão de $180 \text{ m}^3/\text{dia}$ e foi necessário coletar os dados de temperatura na saída dos domínios água e vapor no ANSYS CFX, já que o algoritmo fornece a temperatura na saída da tubulação e os resultados das simulações no ANSYS CFX são da temperatura no revestimento e na coluna intermediária. Os resultados não foram muito diferentes dos apresentados para o revestimento e coluna intermediária, já que a temperatura tinha se estabilizado em toda área da tubulação. Portanto, a temperatura de saída da água e do vapor no ANSYS CFX se estabilizou em torno de 50 m de profundidade no valor de 372 K, ou seja, 4 K a mais que o simulado no Matlab® (Gráfico 5), apresentando um erro relativo de 1,1%. A diferença da profundidade de estabilização das temperaturas dos dois modelos deve-se ao fato do modelo desenvolvido no Matlab® ser mais simplificado que o do ANSYS CFX.

Gráfico 5 - Comparação do perfil de temperatura da água do CFX e Matlab, ao longo de 140 m de profundidade de poço para a vazão de água de $180 \text{ m}^3/\text{dia}$



Fonte: elaborado pelos autores.

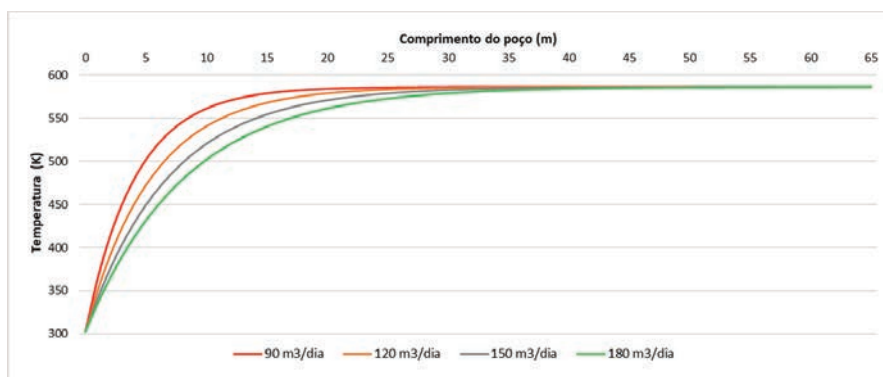
O estado desejável do fluxo num sistema de injeção de vapor é o de vapor saturado, pois este possui um alto coeficiente de transferência de calor, o que promove aquecimento mais rápido e uniforme através da transferência de calor latente, melhorando a eficiência na redução da viscosidade do petróleo. Como o fluxo de vapor saturado é não adiabático, existe a condensação da fase vapor durante o escoamento e com isso

ocorre a mudança do título do vapor. Portanto, é de extrema importância o estudo da condensação e, conseqüentemente, do título do vapor nos métodos de injeção de vapor.

O modelo com mudança de fase, o qual será aqui referido como Modelo 2, foi desenvolvido no *software* Matlab® e baseado no modelo de Satter (1965), considerando a transferência de calor sensível do vapor superaquecido até a saturação, de calor latente na mudança de fase, e de calor sensível do líquido saturado condensado até o líquido sub-resfriado, propriedades termofísicas constantes ρ , C_p e U e desprezando-se o efeito de perda de carga.

Ao analisar o perfil de temperatura da água para o Modelo 2, pode-se observar pelo Gráfico 5 que esta se igualou à temperatura do vapor a 588 K para todas as vazões estudadas, pois não houve condensação total do vapor, ou seja, houve somente a troca de calor latente suficiente para elevar a temperatura da água até esta entrar em equilíbrio com o vapor. O que diferencia o comportamento para as diferentes vazões é que quanto maior a vazão, maior é a profundidade do poço na qual a temperatura da água chega ao equilíbrio, começando em 20m para uma vazão de 90 m³/dia e chegando a 35 m para uma vazão de 180 m³/dia.

Gráfico 6 - Perfil de temperatura da água, no Modelo 2, para as quatro vazões estudadas, ao longo de 65 metros de profundidade de poço

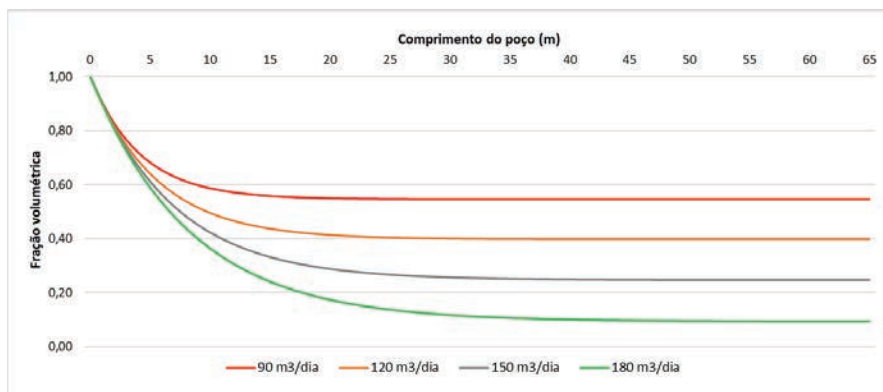


Fonte: elaborado pelos autores.

Em relação ao título do vapor (fração volumétrica), observa-se pelo Gráfico 6 que quanto maior a vazão de água, menor é a fração volumétrica do vapor, demonstrando a importância do estudo da influência da mudança de fase no processo de injeção de vapor, pois, para o sistema e condições estudadas, a menor vazão de água seria mais vantajosa, uma vez que apresenta a mesma temperatura de equilíbrio das demais opções. Além disso, o vapor chegaria ao reservatório em melhores condições para reduzir a viscosidade do petróleo e incrementar a produção, desconsiderando-se a limitação de 100°C no revestimento.

Além da condensação do vapor, há queda de pressão durante o escoamento, ou seja, ocorrem mudanças nas propriedades termodinâmicas do vapor, como a temperatura de saturação, por exemplo. Portanto, como no Modelo 2 a temperatura da água entrou em equilíbrio com a do vapor a 588 K, torna-se importante verificar a influência da perda de carga distribuída no escoamento, pois se esta for significativa, a temperatura de saturação do vapor diminuirá com a queda de pressão e, conseqüentemente, a temperatura de equilíbrio da água também será menor.

Gráfico 7 – Qualidade do vapor para as quatro vazões estudadas no Modelo 2, ao longo de 65 metros de profundidade de poço

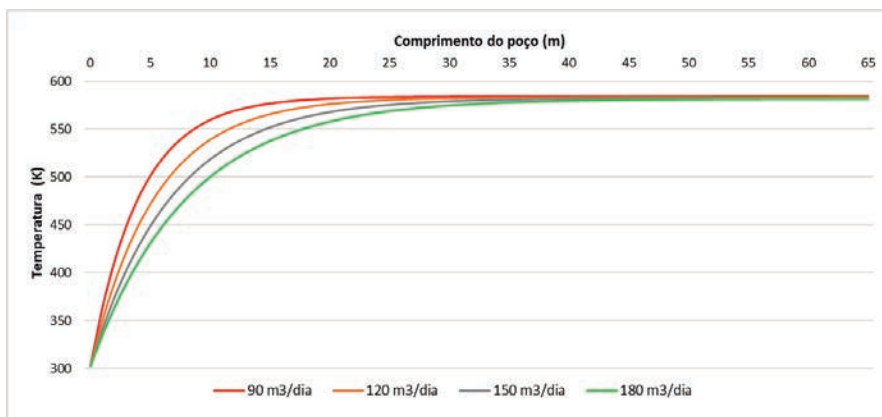


Fonte: elaborado pelos autores.

O modelo com mudança de fase e perda de carga, o qual será citado no trabalho como Modelo 3, foi desenvolvido no *software* Matlab® e baseado no modelo de Gu e demais autores (2015), considerando a transferência de calor latente da mudança de fase, o efeito da perda de carga na fase vapor, propriedades termofísicas constantes (ρ , C_p e U), mas sem considerar o sub-resfriamento do condensado. A diferença em relação ao Modelo 2 é a inserção da queda de pressão, da qual dependem o calor específico da mistura, o cálculo da fração volumétrica do vapor e a equação da temperatura do vapor, na qual foi considerada a temperatura de saturação do vapor na pressão de operação.

Como esperado, com a inserção da perda de carga no modelo, houve uma queda de pressão do vapor de 4% para a vazão de 90 m³/dia, 5% para as vazões de 120 m³/dia e 150 m³/dia e de 6% para a vazão de 180 m³/dia, conforme observado na Gráfico 7. Porém, essa queda, para o comprimento estudado, não foi significativa a ponto de reduzir a temperatura do vapor e, conseqüentemente, da água a valores abaixo do limite estipulado neste trabalho, de 100 °C (373 K).

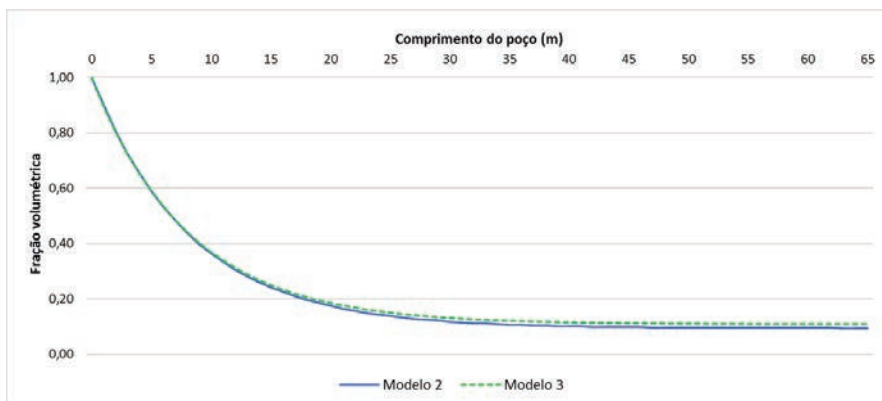
Gráfico 8 - Comportamento da temperatura da água, no Modelo 3, para as quatro vazões estudadas, ao longo de 65 metros de profundidade de poço



Fonte: elaborado pelos autores.

Ao comparar o Modelo 3 com o Modelo 2, como não houve grandes mudanças na pressão e na temperatura do vapor, isso também ocorre em relação a sua fração volumétrica, conforme observado no Gráfico 9, para a vazão de 180 m³/dia.

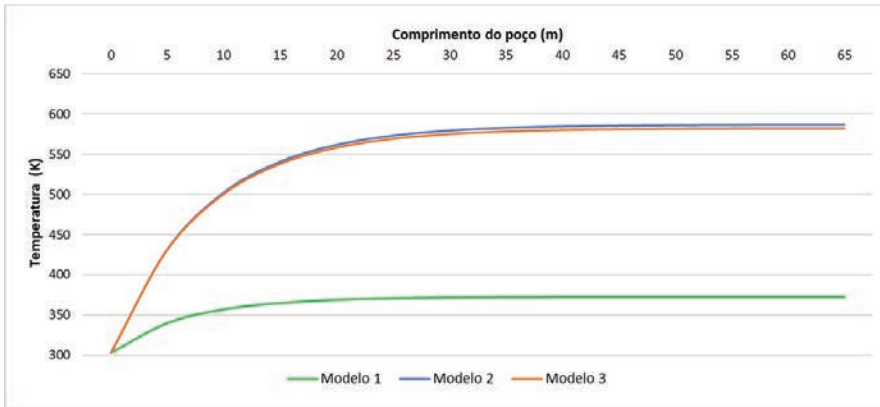
Gráfico 9 - Comparativo da qualidade do vapor nos Modelos 2 e 3 para a vazão de 180 m³/dia, ao longo de 65 metros de profundidade de poço. A linha contínua representa o Modelo 2 e a tracejada o Modelo 3



Fonte: elaborado pelos autores.

Por fim, ao se comparar os três modelos desenvolvidos, modelo sem a consideração de mudança de fase e perda de carga (Modelo 1), modelo considerando a mudança de fase (Modelo 2) e modelo considerando a mudança de fase e perda de carga (Modelo 3), observa-se que houve uma diferença muito grande entre o Modelo 1 e os demais modelos. Essa diferença se deve ao fato do Modelo 1 ser extremamente simplificado e não considerar o calor latente do vapor em seus cálculos, de grande importância, conforme observado nos resultados dos Modelos 2 e 3. O gráfico comparativo dos três modelos é apresentado no Gráfico 10 para a temperatura da água e vazão de 180 m³/dia.

Gráfico 10 – Comparativo da temperatura da água para os três modelos desenvolvidos, ao longo de 65 metros de profundidade de poço, para a vazão de 180 m³/dia



Fonte: elaborado pelos autores.

Conforme apresentado e discutido ao longo deste trabalho, para que o ICVPA com selo de água seja eficiente e consiga cumprir com as expectativas da empresa, a máxima temperatura que o revestimento pode alcançar visando evitar danos à estrutura do poço é de 100 °C (373 K). Entretanto, o modelo mais completo e confiável, Modelo 3, apresentou um resultado de 582 K para a vazão de 180 m³/dia, ou seja, muito acima do limite máximo permitido. Além disso, um aumento na vazão da água para forçar uma queda na temperatura do revestimento não é viável, tendo em vista que a máxima vazão que se enquadra nos padrões operacionais da empresa é de 229 m³/dia (1 BPM). A princípio, esses resultados não condenam o uso do ICVPA com selo de água, mas sinalizam que é preciso se conduzir mais pesquisas no sentido de se garantir a confiabilidade dos resultados dos modelos ou testar outras ferramentas de simulação de modo a se conseguir representar com precisão a descrição do comportamento bifásico no sistema.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho propôs um modelo tridimensional em CFD para simular o perfil de troca térmica no sistema ICVPA com selo de água. Os resultados indicam que o modelo é capaz de descrever o comportamento dos fluidos no sistema e prever condições operacionais.

O modelo simplificado do ANSYS CFX se mostrou adequado para prever o comportamento da temperatura do revestimento, quando comparado ao Modelo 1 do Matlab®, porém, a consideração de vapor superaquecido e a não consideração do calor latente do vapor o torna distante da realidade, sendo necessárias modificações para se adequar ao processo e sistema do ICVPA. A consideração de vapor saturado é de extrema importância para o processo, pois a condensação do vapor influencia bastante no perfil de temperatura, assim como o estudo do título do vapor é primordial para o sucesso dos métodos térmicos. Este estudo é ainda mais importante para o ICVPA com selo de água, pois é necessário se encontrar uma vazão de água que seja suficiente para evitar que o revestimento alcance altas temperaturas, mas, simultaneamente, o vapor necessita chegar ao reservatório com título suficiente para atender o objetivo de diminuir a viscosidade do petróleo. Além disso, há um limite na vazão de água que se pode usar no sistema.

A influência da queda de pressão do vapor não foi significativa no perfil de temperatura do sistema, para o comprimento estudado, porém, influenciou positivamente no título do vapor, sendo necessários novos estudos acerca desse parâmetro para o estudo da eficiência térmica da injeção de vapor para recuperação avançada de petróleo.

O modelo mais preciso obtido para descrever o comportamento do ICVPA com selo de água demonstrou potencial para ser usado na descrição do comportamento do sistema. A validação dos resultados numéricos foi qualitativa por se tratar de um sistema inovador ainda em desenvolvimento, não tendo sido possível realizar testes físicos. Pesquisas futuras ainda devem ser desenvolvidas visando garantir uma maior precisão dos modelos e condução de experimentos em poços teste com termopares, de

modo a se conseguir representar com precisão a descrição do comportamento bifásico no sistema.

REFERÊNCIAS

ALVAREZ, J.; HAN, S. Current overview of cyclic steam injection process. *Journal of Petroleum Science and Research*, [United States], v. 2, n. 3, p. 116-127, 2013.

Disponível em: <https://www.destechpub.com/wp-content/uploads/2019/01/JPSR-Volume-2-Issue-3-July-2013.pdf?x43170>. Acesso em: 6 set. 2020.

ANSYS. *Ansys CFX*. [S. l.], c2023. Seccion Fluids. Disponível em: <http://www.ansys.com/products/fluids/ansys-cfx>. Acesso em: 27 jun. 2017.

BO, K. Simulation of casing stress in thermal recovery production wells. *Canadian Research and Development Center of Science and Cultures*, Montreal, v. 7, n. 1, p. 38-41, 2014. Disponível em: <http://cscanada.net/index.php/aped/article/view/j.aped.1925543820140701.1855>. Acesso em: 20 ago. 2020.

ÇENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. *Mecânica dos fluidos: fundamentos e aplicações*. 3. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2015.

DENIPOTE, J. P. *Sistema ICVPA Implantado no Poço CL-3*. Salvador: Petrobras, 25 set. 2014. 18 slides.

FRANCO, Z. A.; MIYAJI, M. *Processo e sistema de injeção de vapor para recuperação de petróleo com elevação simultânea do petróleo produzido pelo poço*. Depositante: ENGEPE. BR n. PI0306290-2 B1. Depósito: 7 out. 2003. Concessão: 12 jan. 2016. Disponível em: <https://busca.inpi.gov.br/pePI/servlet/PatenteServletController?Action=detail&CodPedido=651131&SearchParameter=PI0306290-2%20%20%20%20%20%20%20&Resumo=&Titulo=>. Acesso em: 27 jun. 2017.

GU, H. *et al.* A comprehensive mathematical model for estimating thermal efficiency of steam injection wells considering phase change. *In: SPE ENHANCED OIL RECOVERY CONFERENCE*, 2015, Kuala Lumpur. *Paper* [...]. Texas: OnePetro, 2015.

HAO, G. *et al.* A comprehensive mathematical model for estimating thermal efficiency of steam injection wells considering phase change. *In: SPE ASIA PACIFIC ENHANCED OIL RECOVERY CONFERENCE*, 2015, Kuala Lumpur. *Paper* [...]. Texas: OnePetro, 2015.

INCROPERA, F. P. *et al.* *Fundamentos de transferência de calor e de massa*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

OLIVEIRA, R. D. *Prognóstico de produção em campos de óleo pesado utilizando o método de recuperação de injeção de vapor na bacia do Espírito Santo*. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016. Disponível em: <https://app.uff.br/riuff/handle/1/2810>. Acesso em: 11 out. 2020.

OTA, S. M. F. C. *Modelagem de um sistema de injeção cíclica de vapor com produção alternada com selo de água para recuperação de petróleo utilizando CFD*. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

SATTER, A. Heat losses during flow of steam down a wellbore. *Journal of Petroleum Technology*, [United States], v. 17, n. 7, p. 845-851, 1965. Disponível em: <https://onepetro.org/JPT/article/17/07/845/162458/Heat-Losses-During-Flow-of-Steam-Down-a-Wellbore>. Acesso em: 30 mar. 2020.

SOUSA, M. F. C. *et al.* Computational simulation of cyclical steam injection and pneumatic artificial lift system with water seal for oil recovery. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, Natal, v. 13, n. 1, p. 1-11, 2019. Disponível em: <https://www.portalabpg.org.br/bjpg/index.php/bjpg/article/view/669>. Acesso em: 11 out. 2020.

THOMAS, J. E. (org.). *Fundamentos de engenharia de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

YANYONG, W. *et al.* An innovative air assisted cyclic steam stimulation technique for enhanced heavy oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s. l.], v. 151, p. 254-263, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516308452>. Acesso em: 29 ago. 2020.

YAO, Y.; LIU, Y. FEM Analysis of fluid-structure interaction in thermal heavy oil recovery operations. *Journal Sustainability*, Basel, v. 7, p. 4035-4048, 2015.

CAPÍTULO 3

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS MARINHOS

UMA REVISÃO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO

LAÍS DE JESUS SOUZA
DANIELE DE ALMEIDA MIRANDA
JULIANA LEONEL

INTRODUÇÃO

Diversas atividades humanas contribuem com a poluição dos ecossistemas e, para avaliar seus impactos, procedimentos analíticos robustos e confiáveis devem ser estabelecidos. Além dos compostos existentes naturalmente nos ecossistemas, uma elevada quantidade de compostos antropogênicos é introduzida na natureza, modificando o ambiente. O estudo de compostos orgânicos em matrizes ambientais requer uma constante evolução das técnicas de análises. O maior desafio está muitas vezes na quantificação e qualificação dos compostos de interesse em amostras complexas (Braidá *et al.*, 2002; Castro; Garcia Ayuso, 2000; Oliveira, *et al.*, 2020).

Um dos métodos mais utilizados para a análise de compostos orgânicos é a Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), devido a sua facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas (Hage, 2018). No entanto, devido à complexidade química da maioria das amostras ambientais, estas não podem ser introduzidas no cromatógrafo no estado bruto. Por isso, processos anteriores de preparo da amostra, que podem incluir extração, concentração, purificação e fracionamento, são necessários. A extração consiste no processo de separação da substância de interesse da matriz de estudo e alguns exemplos são extração de fase sólida e extração líquido-líquido (Coskun, 2016). Já o processo de purificação consiste em técnicas utilizadas para remover interferentes e isolar os compostos de interesse, por exemplo, técnicas de cromatografia de adsorção (Grob; Barry, 2004; Miller, 2009; Wang *et al.*, 2015).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem o grupo de poluentes ambientais ubíquos, que requerem investigação por sua grande importância ambiental, devido a sua baixa degradabilidade e aos seus potenciais efeitos adversos à saúde (Kim *et al.*, 2013; Tobiszewski; Namieśnik, 2012).

A elevada hidrofobicidade dos HPAs contribuem com a rápida adsorção desses compostos nos sedimentos e material particulado em suspensão (MPS). A solubilidade dos compostos diminui com o aumento do peso molecular (Baumard *et al.*, 1999), sendo assim, HPAs de baixo peso molecular são mais biodisponíveis e preferencialmente dissolvidos. Enquanto os de elevado peso molecular são preferencialmente absorvidos ou associados no sedimento e partículas em suspensão (Baumard *et al.*, 1999; Readman *et al.*, 2002).

Diversas são as técnicas de extração de HPAs em amostras de sedimentos, tais métodos distinguem-se por apresentar variação no tempo de extração, volume de solvente utilizado, quantidade de amostra ou na necessidade de equipamentos específicos. Destaca-se a importância em considerar o desenvolvimento de técnicas de elevada seletividade e recuperação do analito, que minimizem o tempo de extração, a toxicidade e

o volume de solventes e adsorventes necessários; buscando estabelecer uma menor geração de resíduos e de custos na preparação da amostra, já que é crescente a preocupação do desenvolvimento científico concomitante à utilização de métodos sustentáveis (Eskilsson; Bjorklund, 2000).

TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO

Ao longo dos anos, diversas técnicas foram propostas e aprimoradas visando aumentar a eficácia e otimização da extração de HPAs em matriz sedimentar. Uma das técnicas mais antigas e ainda amplamente utilizada é a extração assistida por aparato de Soxhlet (Castro; Garcia-Ayuso, 2000; Castro; García-Ayuso, 1998; Song *et al.*, 2002). No entanto, diversas outras técnicas são bastante citadas na literatura: extração assistida por ultrassom (*Ultrasound - assisted extraction - UAE*) (Guardia; Armenta, 2011; Peng *et al.*, 2012), extração assistida por micro-ondas (*Microwave - assisted extraction - MAE*) (Barriada-Pereira *et al.*, 2003; Nogueira, 1975), extração acelerada com solvente (*Accelerated Solvent Extraction - ASE*) (Heemken; Theobald; Wenclawiak, 1997; Richter *et al.*, 1996; Richter, 2000), extração por fluido supercrítico (*Supercritical fluid extraction - SFE*) (Deng *et al.*, 2007; Librando *et al.*, 2004), entre outras. Todos esses métodos são extrações do tipo sólido-líquido e apresentam boa eficiência para a extração de HPAs em matriz sedimentar.

Soxhlet

A extração em Soxhlet é o método recomendado pela US EPA (United States Environmental Protection Agency) para a extração de compostos orgânicos semivoláteis e não voláteis em matrizes sólidas, utilizando solventes orgânicos ou a combinação de solventes com polaridade variadas (Environmental Protection Agency, 1996). Apesar da alta eficiência, a desvantagem desta técnica está no tempo de extração muito longo e no gasto excessivo de solvente (Castro; Priego-Capote, 2010; Priego-Capote; Castro, 2007), que além de aumentar o custo, oferece maior risco

de impacto ambiental. A utilização de temperatura muito próxima do ponto de ebulição do solvente por longos períodos, provoca perdas por volatilização e oxidação das espécies voláteis e termolábeis, elevando o risco de decomposição térmica (Grob; Barry, 2004).

Durante o processo de extração, a amostra é acondicionada em papel filtro ou diretamente inserida no cartucho de fundo poroso, em seguida os vapores do solvente produzidos por aquecimento no balão de destilação sobem pelo sistema fechado, liquefazem nas paredes do condensador e gotejam sobre a amostra até encher o cartucho e o Soxhlet. Quando o líquido transborda no extrator, o solvente verte para o balão de destilação carreando os analitos de interesse e fecha o ciclo de refluxo, a extração completa pode durar até 48 horas (Grob; Barry, 2004; Zygler; Słomińska; Namieśnik, 2012). Após a etapa de extração, o solvente contendo os HPAs é reduzido, normalmente por um evaporador rotativo, concentrando o composto extraído.

A seleção do solvente é importante para garantir a eficiência da extração, a escolha deve avaliar a capacidade do solvente de dissolver os analitos sem afetar a matriz amostrada. A polaridade do solvente deve assemelhar-se a dos analitos; isso favorecerá a interação entre eles. Os compostos adsorvidos podem ser extraídos utilizando diferentes solventes orgânicos, como *n*-hexano, diclorometano e acetona (Hawthorne *et al.*, 2000). A extração com uso do Soxhlet ainda é muito utilizada devido a sua elevada eficiência, simplicidade, possibilidade de extração de grandes volumes de amostras e baixo investimento em equipamentos. Por ser uma técnica antiga, é considerada como pioneira para o desenvolvimento de uma variedade de novas técnicas, que buscam minimizar as desvantagens existentes no método, reduzindo o tempo de realização e automatizando o processo. Existem também algumas melhorias do extrator convencional, dentre as quais tem-se a possibilidade de automatização do dispositivo e o uso simultâneo de energia ultrassônica ou de micro-ondas, que permitirão minimizar as deficiências do Soxhlet (Castro; Priego-Capote, 2010). O uso do Soxhlet com uma fonte de aquecimento diferente, por exemplo, o uso de micro-ondas facilita a ruptura das ligações da matriz com o analito

que reduz o tempo necessário para a extração, principalmente aqueles que estão fortemente retidos, e permite uma economia considerável de solvente (Castro; García-Ayuso, 1998).

Extração assistida por ultrassom

A extração ultrassônica (UAE) consiste em fornecer energia para o sistema na forma de propagação de ondas ultrassônicas, que provocam uma maior penetração do solvente na matriz das amostras (Environmental Protection Agency, 1996; Esclapez *et al.*, 2011; Heemken; Theobald; Wenclawiak, 1997), fazendo com que o soluto se difunda mais rapidamente da fase sólida para o solvente. Nesta técnica, as ondas de ultrassom quando transmitidas às soluções, causam cavitação, ou seja, geração de pequenas bolhas de vácuo ou vazios no líquido e subsequente implosão (Priego-Capote; Castro, 2007). O colapso das bolhas resulta na geração de gradientes de temperatura e pressão locais bastante elevados. Os rápidos aumentos de temperatura e pressão são responsáveis pela instabilidade na superfície da interface, facilitando a migração do solvente para a superfície do grão do sedimento e consequente extração do componente desejado (Bendicho; Lavilla, 2000). Esse processo pode ser realizado pela imersão de uma sonda ultrassônica no frasco contendo a amostra e o solvente ou colocando esse frasco diretamente em um banho de sonicação.

Este método de extração é considerado simples, eficaz e de baixo custo quando comparado a técnicas mais modernas. É uma das alternativas para substituir o Soxhlet, por ser um método mais rápido e com eficiência de recuperação comparável, a redução no volume de solvente e na massa da amostra provoca menor custo da análise e na produção de resíduos (Guardia; Armenta, 2011). Outra vantagem é que o processo de sonificação não envolve o uso de altas temperaturas e pressões, garantindo a integridade das espécies extraídas. No entanto, a potência e duração da sonificação devem ser controladas, pois a extensa irradiação pode causar o aumento na área superficial de partículas carbonáceas que interagem

adsorvendo mais fortemente os HPAs, reduzindo a recuperação destes compostos (Stephens Junior *et al.*, 1994). Entre as desvantagens, o método ainda utiliza um volume considerável de solvente (300 mL) (Dean; Xiong, 2000), quando não otimizadas e, assim como o aparato de Soxhlet são necessárias etapas de concentração e purificação após extração (Andy Hong; Nakra, 2009; Guardia; Armenta, 2011; Peng *et al.*, 2012).

Extração assistida por micro-ondas

A extração assistida por micro-ondas (MAE) é um processo eficiente de aquecimento, em que a energia do micro-ondas causa movimento molecular por condução iônica e rotação dipolo (Environmental Protection Agency, 2007; Gao; Chen; Long, 2008). Nesta técnica, amostras sólidas com solvente são colocadas em reatores individuais de extração fechados e pressurizados, que facilita o rápido aumento de temperatura e pressão. Sendo assim, a energia de micro-ondas aquece o solvente, acelerando a cinética de extração e dissolução, e conseqüente penetração do solvente na matriz. Nos métodos convencionais, o calor é transferido do meio para o interior da amostra (Chemat; Cravotto, 2013), já na MAE o calor é dissipado volumetricamente dentro do meio irradiado. É necessário considerar a natureza do solvente, pois este deve solubilizar de modo seletivo e eficiente os analitos da amostra, e ao mesmo tempo, deverá absorver as micro-ondas sem aquecer excessivamente para não degradar os compostos analíticos (Deng *et al.*, 2007; Fidalgo-Used; Blanco-González; Sanz-Medel, 2007).

A eficiência da MAE depende de vários fatores relacionados às propriedades do solvente escolhido, e em específico à polaridade, que deve ser medida através da constante dielétrica. Quanto maior a constante dielétrica do solvente, maior a capacidade de solvatação das substâncias polares, resultando em uma maior solubilidade desses solutos, ou seja, à medida que a constante aumenta uma maior quantidade de energia é absorvida e mais rapidamente o sistema atinge a temperatura de extração (Carabias-Martínez *et al.*, 2005; Guardia; Armenta, 2011). Na extração de

HPAs com MAE é comumente utilizado os solventes *n*-hexano, diclorometano e acetona a 110°C com um tempo de irradiação varia de 5 a 20 min (Piñeiro-Iglesias *et al.*, 2000).

A principal vantagem deste método é o menor gasto de tempo e uso de menor volume de solventes em comparação às técnicas convencionais de extração (Eskillson; Bjorklund, 2000), não requer temperaturas elevadas e torna possível extrair diferentes tipos de amostras simultaneamente (Fidalgo-Used; Blanco-González; Sanz-Medel, 2007). Além disso, a MAE é considerada uma técnica de baixo impacto ambiental, por menor gasto energético e a possibilidade de utilizar solventes atóxicos (Chemat; Cravotto, 2013). Assim como as técnicas anteriormente citadas há necessidade de purificação do extrato, o que aumenta as possibilidades de perdas de analito ou contaminação (Fidalgo-Used; Blanco-González; Sanz-Medel, 2007). A irradiação do micro-ondas, temperatura ou potência de extração também podem afetar a recuperação dos compostos (Shu; Lai, 2001). Por fim, é também uma técnica que geralmente demanda um alto investimento inicial, pois o equipamento tem custo elevado (Fidalgo-Used; Blanco-González; Sanz-Medel, 2007).

Extração acelerada com solvente

A extração acelerada com solvente (ASE), também denominada de extração com líquido pressurizado, utiliza a pressão para manter os solventes orgânicos no estado líquido, mas extraindo em temperaturas bem acima de seus pontos de ebulição atmosféricos e abaixo do ponto crítico. Em que há maior poder de solvatação e menor viscosidade, o aumento de temperatura e da pressão reduz a tensão superficial do solvente, criando cavidades em que os solutos são diluídos mais rapidamente (Alvarez-Rivera *et al.*, 2019; Mustafa; Turner, 2011). Sendo assim, a eficiência de extração se eleva, minimizando o uso de solvente e facilitando o processo de extração.

Uma vez que a temperatura e a pressão desempenham um papel significativo neste método, destaca-se que: a elevação de temperatura

enfraquece as interações soluto - matriz causada por força de Van de Waals, ligações de hidrogênio e interações dipolo das moléculas de soluto com a matriz. Combinadamente, a pressão compele o solvente em áreas das matrizes que normalmente não seriam alcançadas por solventes em condições atmosféricas (Richter *et al.*, 1996). A eficácia da extração é influenciada pela temperatura, pressão, tempo e modo de extração (estático ou dinâmico) utilizado. O tempo de extração deverá ser suficiente para a transferência de massa adequada e dependerá da matriz e do tipo de analito (Guardia; Armenta, 2011). No modo dinâmico de extração, o solvente flui continuamente através da amostra, já no modo estático, a amostra e o solvente são mantidos por um tempo específico em temperatura e pressão constantes (Alvarez-Rivera *et al.*, 2019, Environmental Protection Agency, 2007).

O uso de pressões elevadas minimiza o tempo e volume de solvente necessário na análise (Hirondart *et al.*, 2020). É relatado que a eficiência da ASE na recuperação de HPAs em matriz sedimentar é duas vezes maior que a extração por Soxhlet, este método também é considerado mais preciso (Alvarez-Rivera *et al.*, 2019). Outra vantagem importante está no processo de filtração, já que os componentes da matriz analisada não são diluídos no solvente, permanecendo retidos na célula de extração (Burkhardt *et al.*, 2005). Uma desvantagem discutida na literatura está relacionada ao custo da técnica: trata-se de uma metodologia que demanda elevado investimento em equipamento e automatização (Alvarez-Rivera *et al.*, 2019; Guardia; Armenta, 2011).

Extração por fluido supercrítico

A extração por fluido supercrítico (SFE) tem sido considerada uma técnica promissora para extração de analitos em matrizes sólidas, semisólidas e líquidas. Nesta técnica, o solvente utilizado encontra-se em seu estado supercrítico, esta condição é alcançada com valores de temperatura e pressão acima ou próximas do ponto crítico da substância. Neste

caso, a substância adquire propriedades intermediárias entre um líquido e um gás, podendo se configurar um líquido expandido ou gás comprimido (Grob; Barry, 2004; Librando *et al.*, 2004; Mchugh; Krukoni, 1994). Os fluídos supercríticos apresentam menor viscosidade e maior coeficiente de difusão dos solutos, que facilitam a transferência de massa durante a extração (Manjare; Dhingra, 2019). A extração por fluído supercrítico ocorre com a solubilização dos compostos químicos existentes na matriz sólida, e sua posterior separação do solvente supercrítico por redução da pressão e/ou aumento da temperatura, tornando o extrato livre de solvente (Mchugh; Krukoni, 1994; Zougagh; Valcárcel; Ríos, 2004).

Dentre os fluídos supercríticos existentes, o dióxido de carbono (CO₂) é o mais utilizado, devido a diversas vantagens, tais como baixo custo, não inflamável, não reativo, reciclável, baixa toxicidade e baixos parâmetros críticos - temperatura: 31,1 °C e pressão: 73,8 bar; Taylor, 1996), comparado a outros fluídos (Mchugh; Krukoni, 1994; Zougagh; Valcárcel; Ríos, 2004). A adição de modificadores ou cossolvente facilita a quebra das ligações e a extração de íons e compostos fortemente polares, alcançando diferentes faixas de solubilidade dos analitos. Além do CO₂, outros solventes como propano, butano, hexano, metanol e água também podem ser utilizados como fluidos supercríticos (Brondz; Sedunov; Sivaraman, 2017; Manjare; Dhingra, 2019).

Dentre as vantagens desta técnica tem-se que o fluído supercrítico produz um extrato mais limpo, facilitando o processo de purificação, apresenta grande capacidade de dissolver moléculas não voláteis de alta massa molar, devido a sua elevada densidade, é sensível para compostos termolábeis e apresenta boa seletividade e reprodutibilidade. É considerada uma metodologia que produz menor impacto ambiental, já que reduz o uso de solventes orgânicos que são em sua maioria tóxicos, minimizando também o custo operacional. Dentre as desvantagens, tem-se que o analito deverá ser solúvel no fluído supercrítico ou será necessário acrescentar aditivos no eluente ou diretamente na matriz, citados anteriormente (Brondz; Sedunov; Sivaraman, 2017; Taylor, 1996), que por

sua vez, podem reduzir a seletividade do processo e incorporar o uso de solventes orgânicos que impactam o meio ambiente.

TÉCNICAS DE PURIFICAÇÃO

Após o processo de extração é necessária a aplicação de uma fase de purificação do extrato a ser analisado, com o intuito de eliminar impurezas ou interferentes (e.g. lipídios, pigmentos, resinas) que podem interferir na identificação e quantificação dos compostos de interesse (Hage, 2018). Da mesma forma, soma-se a isso técnicas de fracionamento com o intuito de separar os compostos de interesses de outros grupos de compostos; por exemplo, separar os hidrocarbonetos alifáticos dos HPAs (Fidalgo-Used; Blanco-González; Sanz-Medel, 2007). Assim, diversos procedimentos de purificação e fracionamento têm sido desenvolvidos e aprimorados para remoção de componentes da matriz e isolamento de diferentes classes de compostos existentes pós-extração.

Remoção de enxofre

A maior parte dos solos e sedimentos apresentam em sua composição o enxofre elementar, sendo este solúvel na maioria dos solventes orgânicos utilizados no processo de extração, neste caso, para evitar interferências nas etapas de identificação e quantificação dos compostos de interesse é necessária à sua remoção antecedendo estes processos (Tan; Kong; Chiu, 1993). Dentre as técnicas existentes destacam-se: a reação com mercúrio, formando o sulfeto de mercúrio e a reação com o cobre formando sulfeto de cobre (Hess *et al.*, 1995). O uso de mercúrio tem sido reduzido devido ao impacto ambiental associado à técnica. Já o cobre deve ser submetido a um processo de ativação em que é agitado em ácido clorídrico a 1% (v/v), em seguida, lavado com água deionizada e acetona para remoção do solvente residual. O cobre ativado é então colocado em contato com as amostras, isso pode ocorrer no interior do balão de destilação, no caso da extração com aparato de Soxhlet ou após a extração, no caso das demais técnicas.

Cromatografia de adsorção

A cromatografia de adsorção também conhecida como cromatografia líquido-sólido é empregada na separação entre os analitos de interesse e compostos interferentes, como gorduras e pigmentos (Fletouris, 2006). Além de remover interferências, a cromatografia de adsorção é útil no fracionamento de misturas complexas de analitos (Hage, 2018). A separação cromatográfica ocorre com a distribuição das moléculas de interesse entre as fases móvel (solvente) e estacionária (adsorvente) devido às diferenças na afinidade dos compostos (HPAs, lipídios, pigmentos) pelas duas fases. O extrato com os HPAs extraídos das amostras é introduzido em uma coluna preenchida com os adsorventes e move-se por ela por ação capilar e efeito da gravidade ou por uso de fluxo pressurizado (Snyder, 1968). Durante a separação é utilizado um solvente para carrear a amostra através da coluna adsorvente, os compostos de interesse vão sendo mantidos (adsorvidos) na superfície do adsorvente em maior ou menor quantidade dependendo da natureza química do componente extraído.

As colunas de cromatografia de adsorção são montadas para se adequar à natureza do extrato, aos analitos de interesse e a quantidade de interferentes no extrato. O suporte cromatográfico deve cumprir alguns requisitos, tais como, ser inerte em relação aos analitos, apresentar elevada área superficial, ter tamanho de poros adequados para estabelecer boa conectividade e elevar a transferência de massa, apresentar resistência química, térmica e mecânica à processos de degradação (Collins; Braga; Bonato, 1997).

Adsorventes, como sílica, alumina e florisil, são utilizados em conjunto ou separados em diferentes quantidades, tamanhos de grão, nível de ativação (= quantidade de água) e tamanhos de colunas. Para cada configuração (quantidade/tipo de adsorvente, diâmetro e altura da coluna etc.) as colunas devem ser testadas e validadas; a mesma validação deve ser feita quando um novo lote de adsorvente é usado (Collins; Braga; Bonato, 1997). Mesmo sendo possível a montagem de várias colunas simultaneamente, é um método considerado bastante trabalhoso.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A previsão do modelo de extração mais parcimonioso e eficiente deve considerar a seletividade dos compostos de interesse, a recuperação do analito, a toxicidade do solvente, o tempo de extração e número de passos de purificação após a extração, bem como a disponibilidade e custo do equipamento. Considerando os processos de extração, as técnicas convencionais, como Soxhlet, ainda são amplamente utilizadas, principalmente pela eficiência, simplicidade e baixo custo. Embora a aplicação de técnicas que consomem menos solvente e tenham menor tempo de preparo, como ultrassom, micro-ondas e fluido supercrítico sejam alternativas mais promissoras para determinação dos HPAs. A realização de etapas de purificação são cruciais para eliminação de interferentes coextraídos, e entre os métodos existentes, a cromatografia de adsorção destaca-se como método simples, eficiente e de baixo custo instrumental.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à ANP pelo financiamento do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH - 52) responsável pela concessão da bolsa de graduação de Laís de Jesus Souza; ao Laboratório Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) pelo suporte para a realização deste projeto. Juliana Leonel agradece ao CNPq pela bolsa PQ (CNPq 310786/2018-5).

REFERÊNCIAS

ALVAREZ-RIVERA, G. *et al.* Pressurized liquid extraction. *In*: POOLE, C. F. (ed.). *Liquid-Phase Extraction*. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 375-398. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B978012816911700013X>. Acesso em: 27 dez. 2019.

ANDY HONG, P. K.; NAKRA, S. Rapid extraction of sediment contaminants by pressure cycles. *Chemosphere*, [United Kingdom], v. 74, n. 10, p. 1360-1366,

2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508014276?via%3Dihub>. Acesso em: 27 dez. 2019.

BARRIADA-PEREIRA, M. *et al.* Microwave-assisted extraction versus Soxhlet extraction in the analysis of 21 organochlorine pesticides in plants. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 1008, n. 1, p. 115-122, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967303010616>. Acesso em: 27 dez. 2019.

BAUMARD, P. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research*, [United Kingdom], v. 47, n. 5, p. 415-439, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113698001287>. Acesso em: 27 dez. 2019.

BENDICHO, C.; LAVILLA, I. Ultrasound-Assisted metal extractions. In: WILSON, I. D. *Encyclopedia of separation science*. Cambridge: Academic Press, 2000. p. 4421-4426. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B0122267702022614>. Acesso em: 27 dez. 2019.

BRAIDA, W. *et al.* Concentration-dependent kinetics of pollutant desorption from soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, [United States], v. 21, n. 12, p. 2573-2580, 2002. Disponível em: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/journal/15528618>. Acesso em: 18 dez. 2019.

BRONDZ, I.; SEDUNOV, B.; SIVARAMAN, N. Influence of Modifiers on Supercritical Fluid Chromatography (SFC) and Supercritical Fluid Extraction (SFE), part I. *International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography*, [United States], v. 5, n. 2, p. 17-39, 2017. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation.aspx?paperid=77358>. Acesso em: 13 dez. 2019.

BURKHARDT, M. R. *et al.* Pressurized liquid extraction using water/isopropanol coupled with solid-phase extraction cleanup for industrial and anthropogenic waste-indicator compounds in sediment. *Analytica Chimica Acta*, [Netherlands], v. 534, n. 1, p. 89-100, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000326700401548X>. Acesso em: 13 dez. 2019.

CARABIAS-MARTÍNEZ, R. *et al.* Pressurized liquid extraction in the analysis of food and biological samples. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 1089, n. 1-2, p. 1-17, 2005. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16130765/>. Acesso em: 18 dez. 2019.

CASTRO, L. de; GARCIA-AYUSO, L. E. Environmental applications: soxhlet extraction. In: WILSON, I. D. *Encyclopedia of separation science*. Cambridge: Academic Press, 2000. p. 2701-2709. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B0122267702066813>. Acesso em: 18 dez. 2019.

CASTRO, M. D. L. de; GARCÍA-AYUSO, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, [United States], v. 369, n. 1-2, p. 1-10, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267098002335>. Acesso em: 18 dez. 2019.

CASTRO, M. D. L. de; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: past and present panacea. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 1217, n. 16, p. 2383-2389, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967309016884?via%3Dihub>. Acesso em: 13 dez. 2019.

CHEMAT, F.; CRAVOTTO, G. (ed.). *Microwave-assisted extraction for bioactive compounds: theory and practice*. New York: Springer, 2013. (Food Engineering Series).

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Introdução a métodos cromatográficos*. 7. ed. Campinas: Ed. Unicamp, 1997.

COSKUN, O. Separation techniques: chromatography. *Northern Clinics of Istanbul*, [Sancaktepe], v. 3, n. 2, p. 156-160, 2016. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5206469/>. Acesso em: 13 dez. 2019.

DEAN, J. R.; XIONG, G. Extraction of organic pollutants from environmental matrices: Selection of extraction technique. *TrAC: trends in analytical chemistry*, [Netherlands], v. 19, n. 9, p. 553-564, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993600000388>. Acesso em: 6 jan. 2020.

DENG, C. *et al.* Recent developments in sample preparation techniques for chromatography analysis of traditional Chinese medicines. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 1153, n. 1-2, p. 90-96, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967307001422?via%3Dihub>. Acesso em: 27 dez. 2019.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *Method 3545A (SW-846): Pressurized Fluid Extraction (PFE)*. Washington, D.C.: EPA, 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/esam/method-3545a-sw-846-pressurized-fluid-extraction-pfe>. Acesso em: 10 jan. 2021.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *SW-846 Test Method 3540C: Soxhlet Extraction*. [S. l.]: EPA, 1996. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3540c.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2021.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *SW-846 Test Method 3546: Microwave Extraction*. [S. l.]: EPA, 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3546.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2021.

ESCLAPEZ, M. D. *et al.* Ultrasound-Assisted extraction of natural products. *Food Engineering Reviews*, [United States], v. 3, n. 2, p. 108-120, 2011. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12393-011-9036-6>. Acesso em: 17 dez. 2019.

ESKILSSON, S. C.; BJORKLUND, E. Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 902, n. 1, p. 227-250, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967300009213?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jan. 2021.

FIDALGO-USED, N.; BLANCO-GONZÁLEZ, E.; SANZ-MEDEL, A. Sample handling strategies for the determination of persistent trace organic contaminants from biota samples. *Analytica Chimica Acta*, [Netherlands], v. 590, n. 1, p. 1-16, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267007004886>. Acesso em: 17 dez. 2019.

FLETOURIS, D. J. Clean-up and fractionation methods. In: PICÓ, Y. (ed.). *Food Toxicants Analysis: techniques, strategies and developments*. [S. l.]: Elsevier, 2006. p. 299-348. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444528438500110>. Acesso em: 17 dez. 2019.

GAO, X.; CHEN, S.; LONG, A. Composition and sources of organic matter and its solvent extractable components in surface sediments of a bay under serious anthropogenic influences: Daya Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, [United Kingdom], v. 56, n. 6, p. 1066-1075, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X08001847>. Acesso em: 10 jan. 2021.

GROB, L. R.; BARRY, F. E. (ed.). *Modern practice of gas chromatography*. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. Disponível em: http://ead2.ctgas.com.br/arquivos/inspecao_sistemas_de_gas/Cromatografia/Biblioteca/Modern_Practice_of_Gas_Chromatography_Handbook.pdf. Acesso em: 10 jan. 2021.

GUARDIA, M. de la; ARMENTA, S. Greening sample treatments. *Comprehensive Analytical Chemistry*, [Netherlands], v. 57, n. 11, p. 87-120, 2011. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780444537096000057>.
Acesso em: 8 jan. 2021.

HAGE, D. S. Chromatography. In: RIFAI, N.; HORVATH, A. R.; WITTEWER, C. T. (ed.). *Principles and applications of clinical mass spectrometry*. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 1-32. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128160633000013>. Acesso em: 8 jan. 2021.

HAWTHORNE, S. B. *et al.* Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: Recovery, selectivity and effects on sample matrix. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 892, n. 1-2, p. 421-433, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967300000911>. Acesso em: 8 jan. 2021.

HEEMKEN, O. P.; THEOBALD, N.; WENCLAWIAK, B. W. Comparison of ASE and SFE with soxhlet, sonication, and methanolic saponification extractions for the determination of organic micropollutants in marine particulate matter. *Analytical Chemistry*, [United States], v. 69, n. 12, p. 2171-2180, 1997. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac960695f>. Acesso em: 10 jan. 2021.

HESS, P. *et al.* Critical review of the analysis of non- and mono-ortho-chlorobiphenyls. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 703, n. 1-2, p. 417-465, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021967395002982>. Acesso em: 8 jan. 2021.

HIRONDART, M. *et al.* Comparison between pressurized liquid extraction and conventional Soxhlet extraction for rosemary antioxidants, yield, composition, and environmental footprint. *Foods*, [London], v. 9, n. 5, p. 1-14, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/9/5/584>. Acesso em: 8 jan. 2021.

KIM, K.-H. *et al.* A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, [Oxford], v. 60, p. 71-80, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412013001633?via%3Dihub>. Acesso em: 8 jan. 2021.

LIBRANDO, V. *et al.* Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments and soil samples. *Chemosphere*, [United Kingdom], v. 54, n. 8, p. 1189-1197, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653503009329>. Acesso em: 10 jan. 2021.

MANJARE, S. D.; DHINGRA, K. Supercritical fluids in separation and purification: a review. *Materials Science for Energy Technologies*, [Beijing], v. 2, n. 3, p. 463-484,

2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299118301009?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jan. 2021.

MCHUGH, A. M.; KRUKONIS, J. V. *Supercritical fluid extraction: principles and practice*. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994.

MILLER, M. J. *Chromatography: concepts and contrasts*. 2. ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2009.

MUSTAFA, A.; TURNER, C. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: a review. *Analytica Chimica Acta*, [United States], v. 703, n. 1, p. 8-18, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267011009597?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jan. 2021.

NOGUEIRA, A. R. *et al.* Digestão de amostras assistida por micro-ondas. *In: AQUECIMENTO em microondas: conceitos básicos*. [S. l.]: Empraba, 1975. p. 106-149. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/118112/1/Binder1.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2021.

OLIVEIRA, A. H. B. *et al.* Avanços na determinação de contaminantes orgânicos. *In: CAVALCANTE, R. M. (org.). Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos*. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020. p. 29-49. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/55985>. Acesso em: 29 dez. 2020.

PENG, X. *et al.* Optimization of ultrasonic extraction and clean-up protocol for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by high-performance liquid chromatography coupled with fluorescence detection. *Journal of Ocean University of China*, [China], v. 11, n. 3, p. 331-338, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11802-012-1846-5>. Acesso em: 10 jan. 2021.

PIÑEIRO-IGLESIAS, M. *et al.* Microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Germany, v. 367, n. 1, p. 29-34, 2000. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s002160051594>. Acesso em: 10 jan. 2021.

PRIEGO-CAPOTE, F.; CASTRO, M. D. L. de. Ultrasound-assisted digestion: A useful alternative in sample preparation. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, [Netherlands], v. 70, n. 2, p. 299-310, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165022X06001886>. Acesso em: 29 dez. 2020.

READMAN, J. W. *et al.* Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, [United Kingdom], v. 44, n. 1, p. 48-62, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X01001898>. Acesso em: 27 dez. 2020.

RICHTER, B. E. *et al.* Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation. *Analytical Chemistry*, [United States], v. 68, n. 6, p. 1033-1039, 1996. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac9508199>. Acesso em: 29 dez. 2020.

RICHTER, B. E. Extraction of hydrocarbon contamination from soils using accelerated solvent extraction. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 874, n. 2, p. 217-224, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002196730000073X>. Acesso em: 29 dez. 2021.

SHU, Y. Y.; LAI, T. L. Effect of moisture on the extraction efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils under atmospheric pressure by focused microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 927, n. 1-2, p. 131-141, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967301011074>. Acesso em: 7 jan. 2021.

SNYDER, L. R. Principles of adsorption chromatography. *Bunseki Kagaku*, [s. l.], v. 18, n. 7, p. 937-938, 1968.

SONG, Y. F. *et al.* Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. *Chemosphere*, [United Kingdom], v. 48, n. 9, p. 993-1001, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653502001807>. Acesso em: 10 jan. 2021.

STEPHENS JUNIOR, D. L. *et al.* The effect of sonication on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces. *Chemosphere*, [United Kingdom], v. 28, n. 10, p. 1741-1747, 1994. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0045653594900221>. Acesso em: 29 dez. 2020.

TAN, Y. L.; KONG, A.; CHIU, Y. Sample preparation for analyzing polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo- p-dioxins and dibenzofurans in sediment by gas chromatography/mass spectrometry. *Estuaries*, [United States], v. 16, n. 3, p. 427-432, 1993. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.2307/1352590>. Acesso em: 27 dez. 2020.

TAYLOR, L. T. *Supercritical fluid extraction*. New York: John Wiley & Sons, 1996.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, [United Kingdom], v. 162, p. 110-119, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749111006051>. Acesso em: 29 dez. 2020.

WANG, Y.-B. *et al.* Characterization and risk assessment of PAH-contaminated river sediment by using advanced multivariate methods. *Science of the Total Environment*, [Netherlands], v. 524-525, p. 63-73, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715004556?via%3Dihub>. Acesso em: 29 dez. 2020.

ZOUGAGH, M.; VALCÁRCEL, M.; RÍOS, A. Supercritical fluid extraction: A critical review of its analytical usefulness. *TrAC: trends in analytical chemistry*, [Netherlands], v. 23, n. 5, p. 399-405, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993604005242>. Acesso em: 29 dez. 2020.

ZYGLER, A.; SŁOMIŃSKA, M.; NAMIEŚNIK, J. Soxhlet extraction and new developments such as soxtec. *In: CHEMISTRY, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. [S. l.]: Elsevier, 2012. v. 2, p. 65-82. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780123813732000375>. Acesso em: 27 dez. 2020.

CAPÍTULO 4

ESTUDO DA BIODEGRADAÇÃO DE PETRÓLEOS BRASILEIROS

ISOLAMENTO E SELEÇÃO DE MICRORGANISMOS DEGRADADORES

ISANA SOUZA BARRETO
OLÍVIA MARIA CORDEIRO DE OLIVEIRA
DANUSIA FERREIRA LIMA

INTRODUÇÃO

O litoral brasileiro é uma importante zona produtora de petróleo, com ampla distribuição de indústrias petrolíferas localizadas próximo ao litoral. Nas últimas seis décadas, mais de 5,5 milhões de toneladas de óleo foram derramados em águas costeiras (Duke, 2016). Os casos de derramamento acidental ou intencional de óleo, aqueles que acontecem durante o seu transporte, por exemplo, podem corresponder a 54% do impacto causado nos ecossistemas costeiros (Duke, 2016).

A degradação microbiana é um dos mecanismos naturais que contribui para a limpeza de contaminantes de hidrocarbonetos de petróleo no ambiente marinho (Al-Hawash *et al.*, 2018; Naidu; Juhasz, 2000). Fungos e bactérias são os principais microrganismos responsáveis pela biodegradação desses compostos, em virtude da capacidade de utilizá-los como fonte de carbono e energia para crescer e se reproduzir (Farag; Soliman; Abdel-Fattah, 2018; Ossai *et al.*, 2020).

A biorremediação de hidrocarbonetos de petróleo é utilizada desde 1940, mas apenas após o derramamento do Exxon Valdez, em 1980, ganhou popularidade (Hoff, 1993; Ossai *et al.*, 2020). A biorremediação *in situ*, utilizando microrganismos, é considerada como uma técnica de remediação biológica ecologicamente correta e econômica em comparação aos métodos físicos e químicos (Abena *et al.*, 2019; Li; Zhao; Adam, 2016; Roy *et al.*, 2014).

As técnicas para identificar e isolar microrganismos hidrocarbonoclasticos são geralmente realizadas a partir de culturas de enriquecimento (Atlas; Philp, 2005; Chikere; Okpokwasili; Chikere, 2011; Williams; Grimes; Mikkelsen, 1999). O método proposto por Hanson e demais autores (1993) é baseado na ocorrência da oxidação biológica pelos microrganismos que utilizam os hidrocarbonetos como substrato, sinalizado pela mudança de cor do indicador DCPIP (2,6-diclorofenol-indofenol). A comparação da variação de absorvância no espectro de luz azul em função do tempo é uma forma indireta de estimar a biodegradação, assim, a descoloração do meio contendo DCPIP é um bom indicador do potencial de degradação do petróleo.

Desta forma, o objetivo desse estudo é avaliar a biodegradação dos compostos de petróleo, isolar e selecionar bactérias e fungos com potencial em degradar diferentes tipos de petróleos brasileiros.

MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento consistiu na simulação artificial do derramamento de petróleo bruto em alto-mar, em sistema de mesocosmos sob condições

laboratoriais (Figura 1). Foram utilizados 16 aquários de vidro com dimensões 0,35 x 0,35 x 0,55 m, preenchidos com 3% m/m de areia da praia e 28L de água do mar, da Praia de Ondina, Salvador, Bahia, Brasil, e uma concentração dos cinco tipos de óleo cru de 0,5% (m/m) (Bacia de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe-Alagoas). Para garantir a aeração do sistema foi aplicada uma bomba de aeração de fluxo 170L/h.

Figura 1 – Montagem do experimento de simulação artificial do derramamento de petróleo bruto em alto mar sob condições laboratoriais



Fonte: acervo pessoal.

As amostragens de água foram realizadas nos intervalos de 0, 20, 80, 120 e 180 dias, entre os meses de outubro de 2014 e abril de 2015, com a coleta de 1L de água das unidades de simulação em triplicata. As amostras foram filtradas através da retirada de um alíquota de 100 mL, adicionadas em 90 mL de solução salina e 270 μ L de *twin*. Foram realizadas diluições seriadas até 10^{-5} e filtrados à vácuo para retenção dos microrganismos em membranas de celulose com poros de 0,45 μ m (Figura 2). Posteriormente, as membranas foram transferidas em plaqueamento com meio orgânico sólido em meio de cultura Nutriente Ágar para as bactérias e meio de cultura Batata-Dextrose-Ágar (BDA) para os fungos. As placas foram incubadas em câmaras de germinação a 30° C.

Figura 2 – Filtração a vácuo das amostras de água do mar para retenção dos microrganismos em membranas de celulose



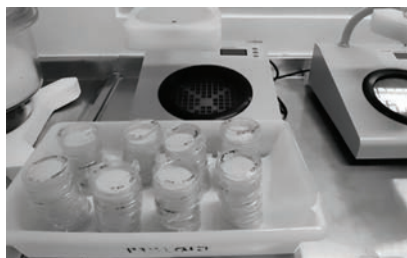
Fonte: acervo pessoal.

A quantificação da população microbiana presente nos aquários foi realizada para observar o número de células viáveis bacterianas e fúngicas (UFC) através da metodologia de Número Mais Provável de células (NMP) (Figura 3). As UFC foram contabilizadas após 24h para as bactérias e sete dias para fungos. Os cálculos foram realizados a partir das cinco diluições em solução salina estéril, realizadas de acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) (2007), através da Equação 1:

$$R = a \cdot 10^b (1)$$

Em que, R = Resultado, a = dois primeiros algarismos significativos (0 a 9), e b = expoente (0 a 10). Foram tomadas médias dos valores das diluições e os resultados foram expressos em UFC/mL.

Figura 3 – Quantificação da densidade da população microbiana através do número de células viáveis bacterianas e fúngicas



Fonte: acervo pessoal.

As colônias que apresentavam características morfológicas visualmente distintas, como cor, forma e textura, foram isoladas e preservadas pelo método de *Castellani*, a fim de propiciar a viabilidade, pureza e estabilidade genética (Figura 4) (Castellani, 1963).

Figura 4 - Preservação dos microrganismos isolados pelo método de *Castellani*

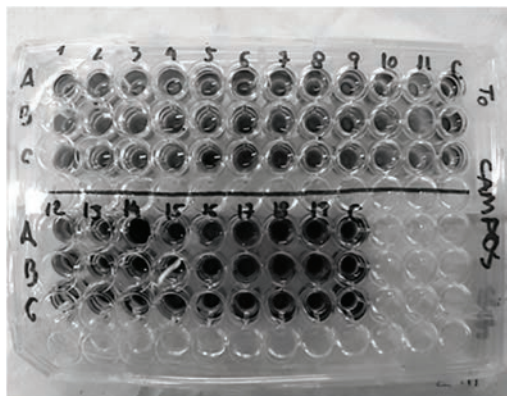


Fonte: acervo pessoal.

Todas as cepas isoladas foram avaliadas quanto ao potencial em degradar os compostos do petróleo através de dois testes de seleção: teste de oxidação em placas multipoços (Teste 1) e o teste de oxidação com agitação (Teste 2). O método proposto por Hanson e demais autores (1993), adaptado por Lima e demais autores (2017), consiste em adicionar a placas micropoços 10 μ L da fonte de carbono; 250 μ L do meio de sais minerais Bushnell Haas Broth (0,2 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; 0,02 g de $CaCl_2$; 1g de KH_2PO_4 ; 1g de NH_4NO_3 e 2 gotas de $FeCl_3$ 360%, pH-7,5); 25 μ L de suspensão microbiana contida em tubos de ensaio (fungo - 0,6 cm de circunferência em tubo de ensaio com 5 mL de solução salina; bactéria - 25% do inócuo, equivalente a 0,625 mL); e 5 μ L do indicador redox DCPIP (Figura 5). O controle negativo foi incluído sem a presença do inócuo nos micropoços, com adição de água estéril. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas. As placas foram incubadas a 30° C e a análise visual da mudança de coloração azul (forma oxidada) para incolor (forma reduzida) foi realizada nos intervalos de 24h e 48h. A classificação foi realizada em comparação ao poço controle, em porcentagens de 25%, 50%, 75% e 100% (Lima, 2014).

Os poços contendo microrganismos que não apresentaram capacidade para utilizar hidrocarbonetos como substrato foram identificados por não alterarem a coloração inicial.

Figura 5 - Teste de oxidação (Teste 1) em placas multipoços



Fonte: acervo pessoal.

Os isolados que apresentaram oxidação superior a 50% no Teste 1 foram analisados no Teste 2, com intuito de fornecer valores mais seguros e precisos em relação à biodegradação. O Teste 2 foi realizado em vials de vidro de 20 mL, onde foram adicionados 125 μ L da fonte de carbono, 9250 μ L do meio nutriente BH e 3750 μ L de suspensão microbiana (Figura 6). O controle negativo foi incluído sem a presença do inóculo nos vials, com adição de água estéril. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Os vials foram fixados sobre uma mesa agitadora shaker, a 200 RPM por 12h, incubado a 30° C e analisados nos intervalos de 12 h e 24 h. A leitura dos resultados foi obtida através de espectrofotômetro de absorção molecular Cary 60 WinUV da Agilent (Simple Reads Application, Version 5.0.0999) e comprimento de onda de 600 nm (Figura 7). Os resultados das absorbâncias foram obtidos através da subtração entre o valor da absorbância controle e os valores da absorbância do meio de cultivo com a microbiota após a oxidação biológica.

Os valores das absorbâncias foram convertidos para concentração de DCPIP pela reta padrão ($r^2 = 0,9994$), correspondente às Equações 2 e 3:

$$[\text{DCPIP}] = (\text{Abs} + 0,21) / 34,6 \quad (2)$$

$$\text{Abs} = 34,6 * (\text{DCPIP}) - 0,21 \quad (3)$$

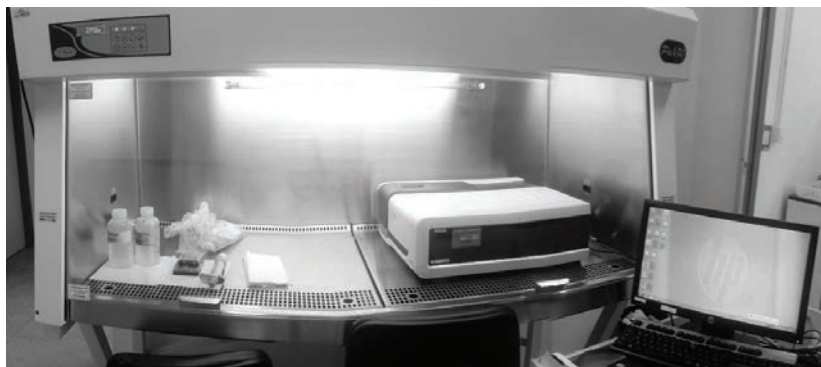
Em que $[\text{DCPIP}]$ = concentração de DCPIP e Abs = absorbância no comprimento de 600 nm. A confecção da reta padrão foi obtida pela leitura de absorbância em cinco diluições sucessivas do indicador DCPIP em $0,0355 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,0711 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,1068 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,1066 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,1778 \text{ mg.L}^{-1}$. O valor da quarta diluição foi retirado por estar fora da reta, a fim de melhorar a linearidade e o valor de $r^2 = 0,9994$.

Figura 6 – Teste de oxidação com agitação (Teste 2) sobre mesa agitadora



Fonte: acervo pessoal.

Figura 7 – Leitura dos resultados do Teste de oxidação com agitação no espectrofotômetro de absorção molecular



Fonte: acervo pessoal.

As análises geoquímicas e os cálculos utilizados para avaliar a remoção do petróleo na água do mar contida nos aquários foram realizados pela dra. Claudia Yolanda Reys, em seu projeto de doutorado. Foram realizadas análises de extração do óleo líquido-líquido pela norma da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2007) e análise cromatográfica gasosa acoplada a ionização de chama (CG/FID) da marca AGILENT®, modelo GC/FID - 7890B. Todas as concentrações foram medidas em $\mu\text{g}/\text{Kg}$ por ppb.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros geoquímicos monitorados ao longo dos 180 dias de experimento nas unidades de simulação (BR – Branco, CA – Campos, PO – Potiguar, RE – Recôncavo, SA – Santos e SE – Sergipe-Alagoas) foram representados pelas razões moleculares de biomarcadores indicador de degradação do petróleo (P/n-C17, F/n-C18, P/F e HPT/UCM) descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Média dos parâmetros geoquímicos (P/n-C17, F/n-C18, P/F e HTP/UCM) indicadores de degradação das unidades de simulação do experimento (BR – Branco; CA – Campos; PO – Potiguar; RE – Recôncavo; SA – Santos; e SE – Sergipe-Alagoas)

Petróleo	Razões	Tempo				
		0	20	80	120	180
	HTP/UCM	1,0	0	1,89	1,40	1,42
Branco	P/F	0,79	0,79	0,79	0,79	0,39
	F/n-C18	1,05	1,05	1,05	1,05	0,52
	F/n-C17	2	0,98	0,98	0,98	0,48
	HTP/UCM	1,0	1,83	1,34	1,14	1,09
CA	P/F	0,79	7,65	0,79	0,79	3,38
	F/n-C18	1,05	0,35	1,05	1,05	0,43
	F/n-C17	0,98	1,48	0,86	0,86	1,22
	HTP/UCM	1,0	2,08	1,35	1,19	1,16
PO	P/F	0,79	0,69	0,79	0,79	0,39
	F/n-C18	1,05	1,05	1,05	1,05	0,76
	F/n-C17	0,98	0,85	0,98	0,98	0,48
	HTP/UCM	1	3,81	3,83	1,27	1,43
RE	P/F	0,79	0,9	0,79	0,79	0,39
	F/n-C18	1,05	1,05	1,05	1,05	0,52
	F/n-C17	0,98	0,98	0,98	0,98	0,48
	HTP/UCM	1	2,28	1,33	1,09	1,08
SA	P/F	0,79	0,73	0,79	1,2	18,45
	F/n-C18	1,05	0,9	1,01	1,05	0,15
	F/n-C17	0,98	0,95	0,71	1,49	3,17
	HTP/UCM	3	1,72	1,29	1,15	1,14
SE	P/F	0,79	2,84	0,31	2,78	2,76
	F/n-C18	1,05	0,81	0,65	0,97	1,23
	F/n-C17	0,98	2,1	0,92	13,25	28,33

Fonte: Reys (2015).

A diminuição dos valores das razões HTP/UCM é considerado um indício de aumento da biorremediação, visto que o aumento da UCM

(mistura complexa não resolvida) é um indicativo de metabólitos da degradação por parte dos microrganismos que geralmente não são identificados pelo cromatógrafo (Coimbra, 2006; Kronbauer, 2014; Marchal *et al.*, 2003). Apenas as unidades de simulação com o petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas (SE) apresentaram redução expressiva da razão HTP/UCM ao longo do tempo. Para as unidades de simulação do petróleo da Bacia de Campos, Santos, Potiguar e Recôncavo essa razão oscilou entre aumento e decréscimo em todos os tempos de amostragem, o que pode ser um indício de que moléculas de maior massa molecular pode estar sendo quebrada e enriquecendo de hidrocarbonetos de menor massa molecular.

As razões de abundância relativa de n-alcenos, P/n-C17 e F/n-C18, também têm sido citadas como um fator indicativo de biodegradação de óleo (Cruz; Marsaioli, 2012; Moldow, 2005; Yang *et al.*, 2017). Os isoprenóides pristano e fitano são considerados produtos de alteração geológica do fitol e não constituintes da biota terrestre, por este motivo são recalci-trantes a biodegradação frente os n-alcenos, que possuem degradabilidade superior (Barakat *et al.*, 2002; Celino *et al.*, 2008; Peters; Moldowan, 1993). A unidade de simulação SE apresentou aumento da razão HTP/UCM ao longo do tempo, enquanto a CA, SA, PO e RE oscilaram ou diminuíram ao longo dos 180 dias.

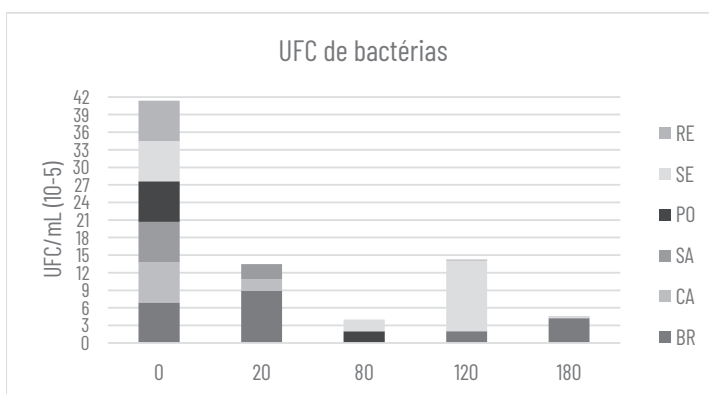
Para a variação da relação P/F, quanto maior o valor, maior a preferência de degradação do fitano e quanto menor a razão, maior a preferência pelo pristano. As unidades de simulação CA, SA e SE apresentaram variações e tendência a aumento, que pode ser considerado um indicativo de quebra dos compostos aromáticos e/ou dos compostos NSO, gerando novos compostos como ácidos saturados, aromáticos, cíclicos, acíclicos e fenóis, moléculas que são menores e mais fáceis de serem degradadas (Cruz; Marsaioli, 2012). RE e PO apresentaram redução das razões ao longo do tempo.

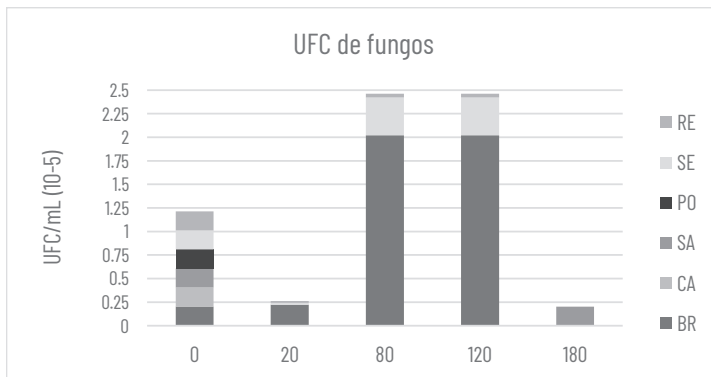
Para a unidade de simulação do BR foi observada a presença de compostos do petróleo, possivelmente decorrente da volatilização dos componentes do petróleo das unidades de simulação com petróleo.

A quantidade relativa dos HTP para cada tipo de petróleo, em ordem crescente seguiu a seguinte ordem: Branco < Potiguar < Recôncavo < Santos < Campos < Sergipe-Alagoas. Este comportamento pode estar relacionado com a solubilidade de certos componentes de cada petróleo, além dos compostos derivados dos processos intempéricos, que através de mecanismos de solubilidade são transferidos à fase aquosa de cada unidade de simulação (Reyes, 2015).

O monitoramento das populações viáveis de microrganismos (bacteriana e fúngica) ao longo dos 180 dias de experimento exibiu o predomínio do número de UFC de bactérias frente ao de fungos (Gráficos 1a e 1b). Quando comparado aos fungos, as bactérias são consideradas degradadoras primárias de hidrocarbonetos, e possuem reprodução mais acelerada, por estes motivos, costumam estar presentes em maior quantidade em locais poluídos por petróleo (Margesin *et al.*, 2003; Meckensstock *et al.*, 2016; Varjani, 2017; Upasani; Varjani, 2012). Logo, a maioria dos estudos de biodegradação tem como foco a microbiota bacteriana. (Ghizelini *et al.*, 2019; Gomes *et al.*, 2008; Grativol *et al.*, 2017; Santos *et al.*, 2011a, 2011b)

Gráfico 1 – Média do número de UFC das populações viáveis de microrganismos das unidades de simulação do experimento. a) UFC de bactérias; b) UFC de fungos





Fonte: elaborado pelas autoras.

Entre os tempos 0 e 20, o monitoramento das UFC apresentou uma redução para todas as unidades de simulação onde foi adicionado o petróleo, diferente das unidades de simulação BR, que aumentou o número de UFC (Gráfico 1a e 1b). Esse decréscimo da população pode estar relacionado à incapacidade de metabolização de carbono de fácil metabolização, única fonte de carbono disponível para os microrganismos, e à grande quantidade de óleo presente no sistema de circulação de água restrito.

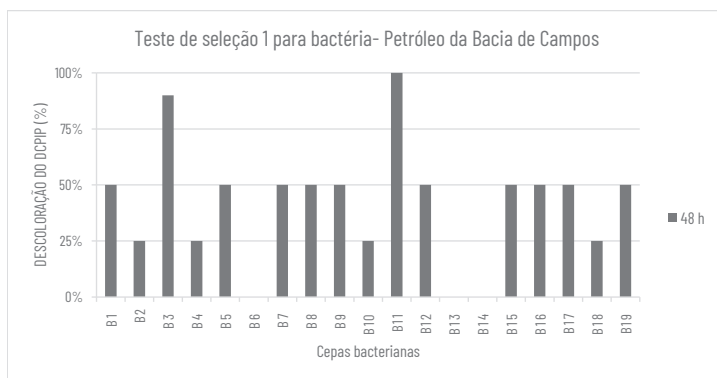
Um comportamento similar, de redução do número de UFC, foi observado no tempo 80 para bactérias, diferente de UFC de fungos, que aumentou nas unidades de simulação do BR e SE nos tempos 80 e 120. O crescimento de UFC fúngicas pode indicar a contribuição dos fungos na degradação dos HTPs. Alguns fungos possuem alta capacidade em degradar compostos que seriam mais recalcitrantes para as bactérias, demonstrando maior tolerância a altos níveis desses contaminantes, sendo, portanto, os mais indicados para esse tipo de processo de biorremediação (Shahi *et al.*, 2016). Comparado as bactérias, a reprodução e o crescimento dos fungos podem ser mais lentos, porém, várias espécies possuem vias de biodegradação por cometabolismo (Melo, 2010).

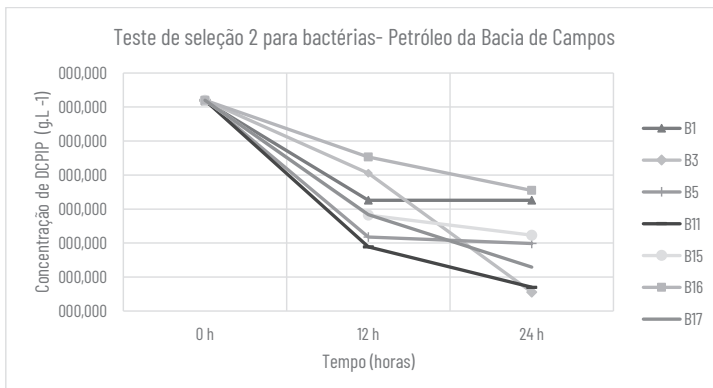
As UFCs de bactérias apresentaram um aumento no tempo 120 para todas as unidades de simulação. Este resultado aponta para uma resposta positiva da população bacteriana dominante e bem adaptada à presença

de uma alta quantidade de carbonos complexos, visto que não houve adição de nutrientes e de outra fonte de carbono. A diversidade microbiana também é afetada pela perturbação dos hidrocarbonetos, promovendo o enriquecimento seletivo dos microrganismos hidrocarbonoclasticos. Ao final do monitoramento, no tempo 180 dias, observou-se a redução de UFC bacteriana e fúngica para todas as unidades de simulação com petróleo, diferente da unidade de simulação BR, que dobrou o número de UFC, quando comparado ao último monitoramento.

No teste de oxidação em placas multipoços (Teste 1), foram selecionados apenas os microrganismos que descoloriram o meio do cultivo contendo o indicador DCPIP em 50% ou mais após 48h. As análises foram realizadas para todas as cepas bacterianas e fúngicas, e testadas para todos os tipos de petróleo. Para o petróleo da Bacia de Campos, sete cepas bacterianas (B1, B3, B5, B11, B15, B16 e B17) apresentaram oxidação acima de 50% e foram selecionadas para o Teste 2 (Gráficos 2a e 2b). No teste de oxidação com agitação (Teste 2) todas as cepas bacterianas apresentaram mudança de cor do indicador DCPIP após 12h e 24h, através da redução da concentração de DCPIP em g.L⁻¹. Logo, corrobora para a biodegradação do petróleo pelas cepas selecionadas inicialmente no Teste 1. Para os fungos não foi observado mudança na cor do indicador.

Gráfico 2 – Média dos valores dos testes de seleção de microrganismos para o petróleo da Bacia de Campos. a) Teste 1 para bactérias; b) Teste 2 para bactérias

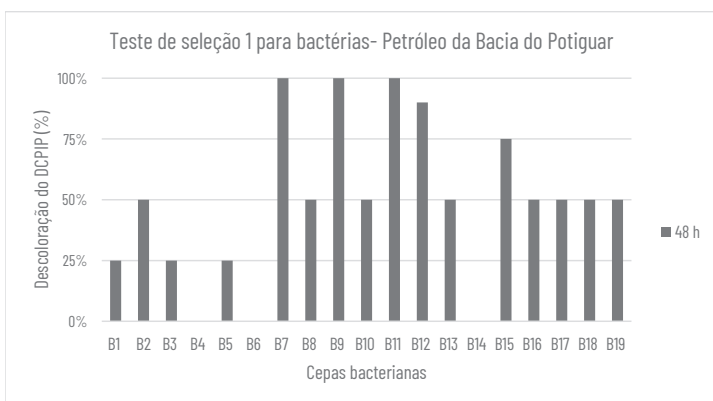


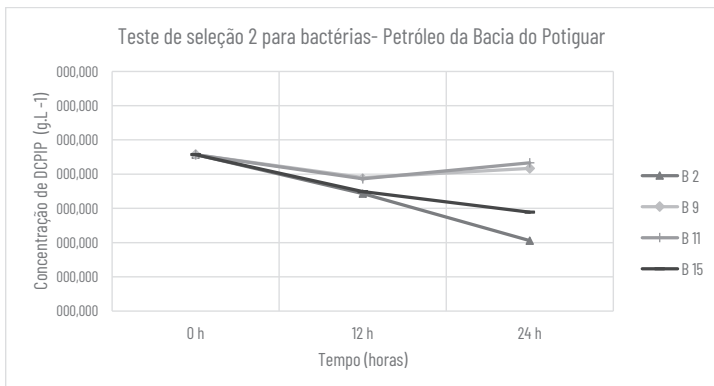


Fonte: elaborado pelas autoras.

Para o petróleo da Bacia de Potiguar, quatro cepas bacterianas (B2, B9, B11 e B15) apresentaram oxidação acima de 50% e foram selecionadas para o Teste 2 (Gráficos 3a e 3b). No Teste 2, apenas as cepas bacterianas B15 e B12 apresentaram mudança de cor do indicador DCPIP após 12h e 24h. Para os fungos, apenas um isolado fúngico (F11) apresentou oxidação acima de 50%. Este resultado foi corroborado pelo Teste 2 (Gráficos 4a e 4b).

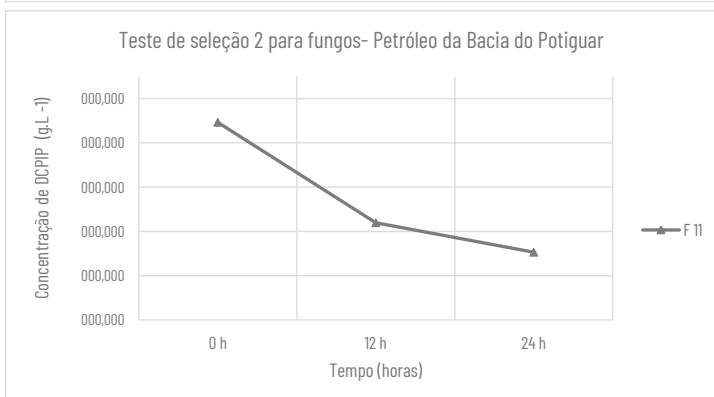
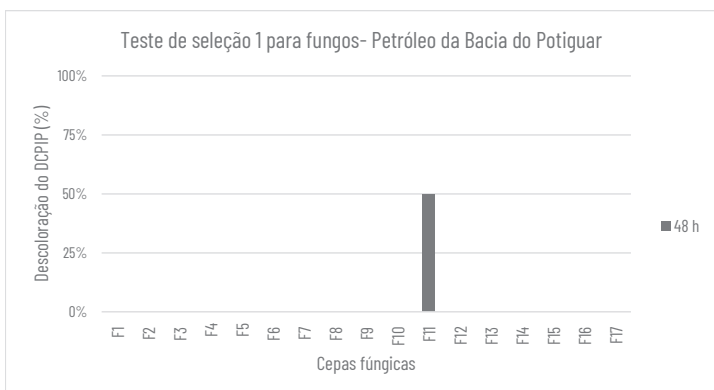
Gráfico 3 – Média dos valores dos testes de seleção de microrganismos para o petróleo da Bacia de Potiguar. a) Teste de seleção 1 para bactérias; b) Teste de seleção 2 para bactérias





Fonte: elaborado pelas autoras.

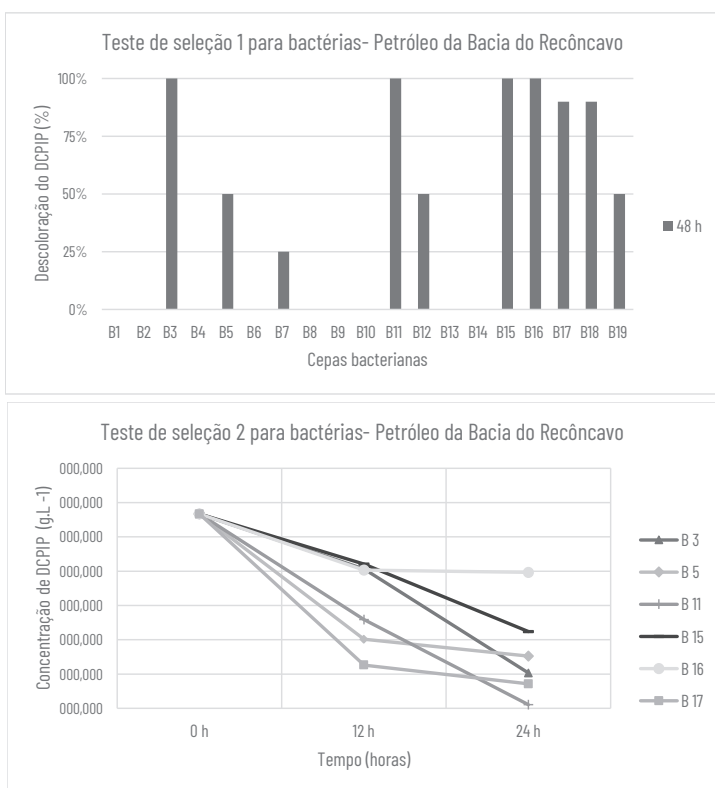
Gráfico 4 – Média dos valores dos testes de seleção de microrganismos para o petróleo da Bacia de Potiguar. a) Teste de seleção 1 para fungos; b) Teste de seleção 2 para fungos



Fonte: elaborado pelas autoras.

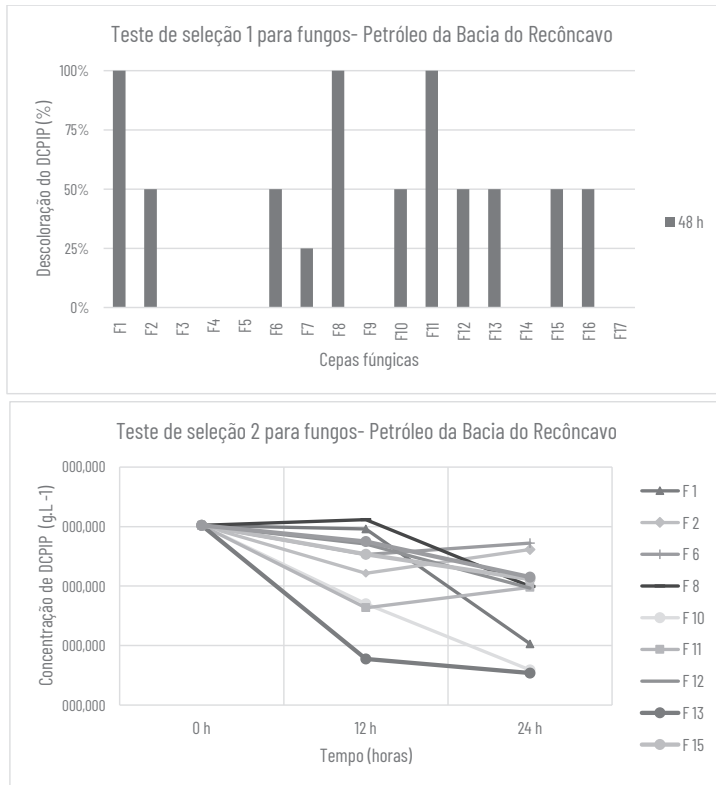
Para o petróleo da Bacia do Recôncavo, sete cepas bacterianas (B3, B5, B11 e B15, B16, B17 e B18) apresentaram oxidação acima de 50% e foram selecionados para o Teste 2 (Gráficos 5a e 5b). Neste teste, todas as cepas bacterianas apresentaram mudança de cor do indicador DCPIP após 12h e 24h. Para os fungos, dez cepas fúngicas (F1, F2, F6, F8, F10, F11, F12, F13, F15 e F16) apresentaram oxidação acima de 50%. Este resultado foi corroborado pelo Teste 2 para todas as cepas fúngicas (Gráficos 6a e 6b).

Gráfico 5 – Média dos valores dos testes de seleção de microrganismos para o petróleo da Bacia do Recôncavo. a) Teste de seleção 1 para bactérias; b) Teste de seleção 2 para bactérias



Fonte: elaborado pelas autoras.

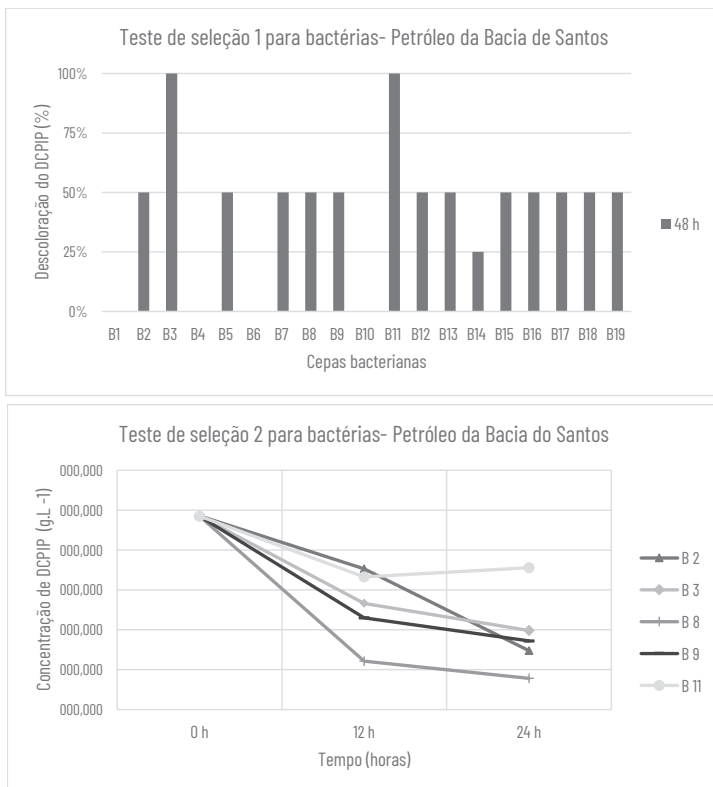
Gráfico 6 – Média dos valores dos testes de seleção de microrganismos para o petróleo da Bacia do Recôncavo. a) Teste de seleção 1 para fungos; b) Teste de seleção 2 para fungos



Fonte: elaborado pelas autoras.

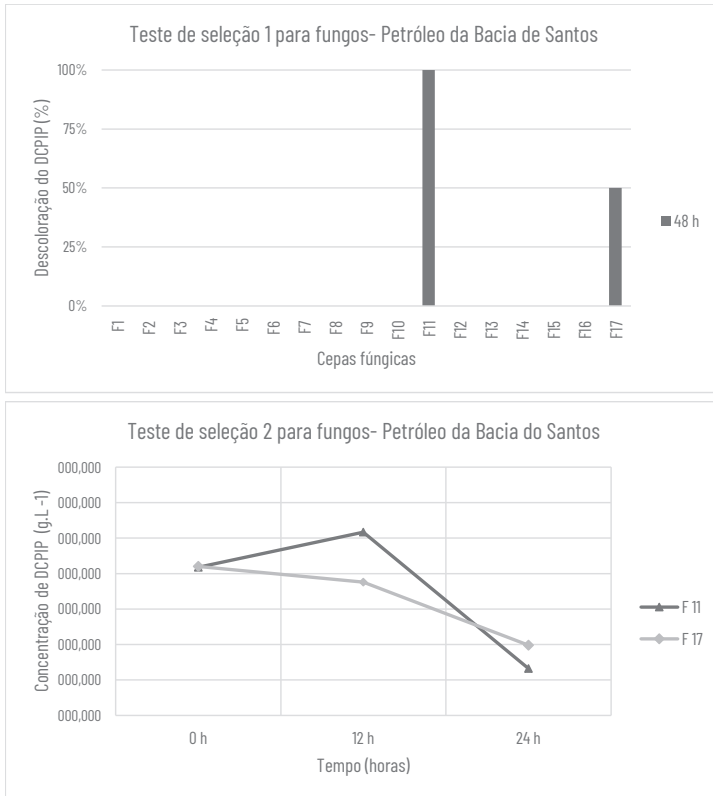
Para o petróleo da Bacia de Santos, cinco cepas bacterianas (B2, B3, B8 e B9, B11) apresentaram oxidação acima de 50% e foram selecionadas para o teste 2 (Figuras 7a e 7b). Neste teste todas as cepas bacterianas apresentaram mudança de cor do indicador DCPIP após 12h e 24h. Para os fungos, dez cepas fúngicas (F11 e F17) apresentaram oxidação acima de 50%. Este resultado foi corroborado pelo Teste 2 para ambas as cepas fúngicas (Figuras 8a e 8b).

Gráfico 7 – Média dos valores dos testes de seleção de microrganismos para o petróleo da Bacia de Santos. a) Teste de seleção 1 para bactérias; b) Teste de seleção 2 para bactérias



Fonte: elaborado pelas autoras.

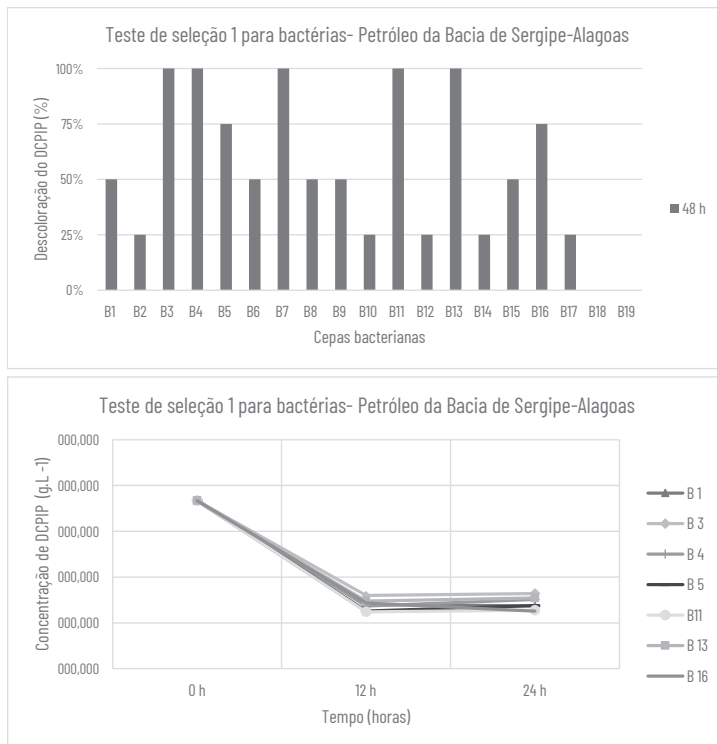
Gráfico 8 – Média dos valores dos testes de seleção de microrganismos para o petróleo da Bacia de Santos. a) Teste de seleção 1 para fungos; b) Teste de seleção 2 para fungos



Fonte: elaborado pelas autoras.

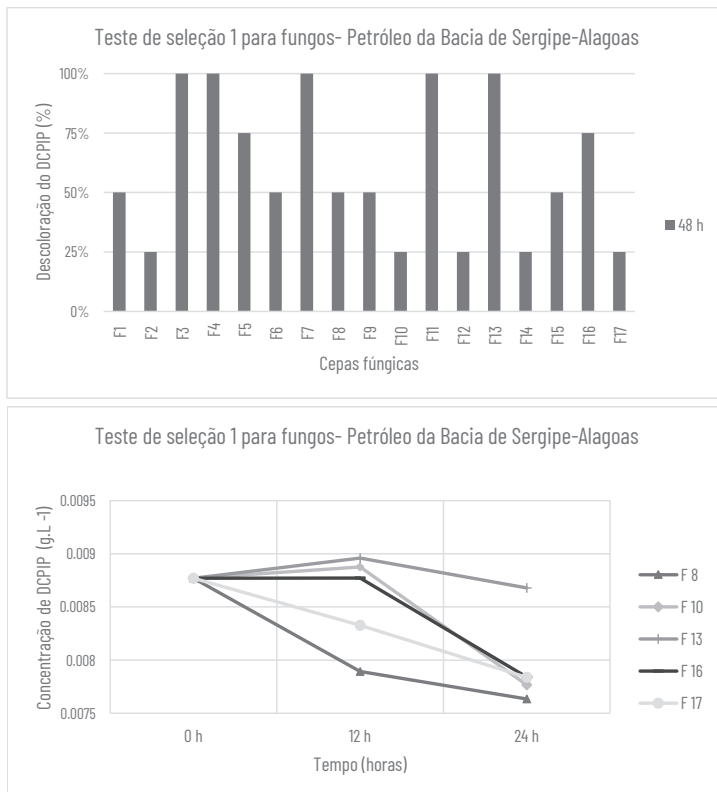
Para o petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas, seis cepas bacterianas (B3, B4, B5, B11, B13 e B16) apresentaram oxidação acima de 50% e foram selecionadas para o teste 2 (Gráficos 9a e 9b). Neste teste todas as cepas bacterianas apresentaram mudança de cor do indicador DCPIP após 12h e 24h. Para os fungos, dez cepas fúngicas (F8, F10, F13, F16 e F17) apresentaram oxidação acima de 50%. Este resultado foi corroborado pelo Teste 2 para as cepas fúngicas, exceto para a F13, que não mostrou variação (Gráficos 10a e 10b).

Gráfico 9 – Percentual médio da descoloração do indicador DCPIP para o petróleo da Bacia do Sergipe-Alagoas. a) Teste de seleção 1 para bactérias; b) Teste de seleção 2 para bactérias



Fonte: elaborado pelas autoras.

Gráfico 10 – Percentual médio da descoloração do indicador DCPIP para o petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas. a) Teste de seleção 1 para fungos; b) Teste de seleção 2 para fungos



Fonte: elaborado pelas autoras.

A distribuição das cepas bacterianas com potencial em degradar os hidrocarbonetos de petróleo mostraram que a cepa B11 foi a única capaz de degradar os cinco tipos diferente de petróleo, seguida da B3 e B15, com potencial em degradar os petróleos da Bacia de Campos, Santos, Sergipe-Alagoas e Recôncavo. Para as cepas fúngicas, a F11 apresentou o maior potencial de degradação dos petróleos da Bacia de Santos, Potiguar e Recôncavo, seguido das cepas F10, F13, F16 com potencial em degradar os petróleos da Bacia de Sergipe-Alagoas e Recôncavo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A degradação dos petróleos utilizados nas unidades de simulação seguiu a ordem crescente: Branco < Potiguar < Recôncavo < Santos < Campos < Sergipe-Alagoas, devido aos fatores intempéricos atuantes no sistema em mesocosmos, principalmente a evaporação, foto-oxidação e biodegradação.

O monitoramento das populações viáveis dos fungos e bactérias totais demonstrou o alto grau de toxicidade dos hidrocarbonetos de petróleo logo após o derramamento, seguido de uma aclimatação de algumas comunidades microbianas, decorrente da possível seleção de bactérias e fungos tolerantes à toxicidade dos compostos do petróleo. Um total de 19 bactérias e 17 fungos coletados e isolados dos experimentos foram testados quanto à potencialidade de degradar os petróleos. As cepas bacterianas B11, B3 e B15 mostraram maior potencial em degradar os diferentes tipos de petróleo, bem como, as cepas fúngicas F11, F10, F13, F16. Este desempenho evidencia a possibilidade de utilizar esse potencial de biodegradação na remediação de locais poluídos por derramamentos de óleo.

A contribuição principal deste trabalho consistiu na seleção de microrganismos capazes de metabolizar compostos de petróleos brasileiros, a fim de serem utilizados na elaboração de bioprodutos para a indústria do petróleo. Desta maneira, são necessários estudos complementares para identificação molecular das cepas preservadas e catalogadas.

REFERÊNCIAS

- ABENA, M. T. B. *et al.* Biodegradation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in highly contaminated soils by natural attenuation and bioaugmentation. *Chemosphere*, [Oxford], v. 234, p. 864-874, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519313530>. Acesso em: 1 fev. 2021.
- AL-HAWASH, A. B. *et al.* Principles of microbial degradation of petroleum hydrocarbons in the environment. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, [Cairo], v. 44, n. 2, p. 71-76, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1687428518300244>. Acesso em: 5 fev. 2021.

ATLAS, R. M.; PHILP, J. (ed.). *Bioremediation: applied microbial solutions for real-world environmental cleanup*. Washington, DC: American Society for Microbiology Press, 2005. Disponível em: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20053104523>. Acesso em: 7 jan. 2021.

BARAKAT, A. O.; QUIAN, Y.; KIM, M.; KENNUCUTT II, M. C. Compositional changes of Aromatics Steroid hydrocarbons in Naturally Weathered Oil Residual in the Egyptian Western Desert. *Environment Forensics*, London, v. 3, p. 219-225, 2002. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/713848375>. Acesso em: 24 jan. 2021.

CASTELLANI, A. Further researches on the long viability and growth of many pathogenic fungi and some bacteria in sterile distilled water. *Mycopathologia*, [Netherlands], v. 20, n. 1-2, p. 1-6, 1963. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02054872>. Acesso em: 11 dez. 2020.

CELINO, J. J. *et al.* Fonte e distribuição de hidrocarbonetos do petróleo nos sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, Itajaí, v. 12, n. 1, p. 31-38, 2008. Disponível em: <https://periodicos.univali.br/index.php/bjast/article/view/285>. Acesso em: 16 fev. 2021.

CHIKERE, C. B.; OKPOKWASILI, G. C.; CHIKERE, B. O. Monitoring of microbial hydrocarbon remediation in the soil. *3 Biotech*, [Germany], v. 1, n. 3, p. 117-138, 2011. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3339601/>. Acesso em: 20 jan. 2021.

COIMBRA, M. A. C. *Avaliação dos resultados analíticos de hidrocarbonetos como instrumento jurídico em caso de derrames de petróleo: manguê de Bertioiga*. 2006. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/001612971>. Acesso em: 23 jan. 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Norma Técnica L5.214/2007. Coliformes Totais - Determinação pela técnica de Membrana Filtrante: Método de Ensaio*. São Paulo: CETESB, 2007. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/normas-tecnicas-cetesb/normas-tecnicas-vigentes/>. Acesso em: 3 nov. 2020.

CRUZ, G. F.; MARSAIOLI, A. J. Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios. *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 8, p. 1628-1634, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/mmRRqpwG89kVhnQNpwgrrNn/#:~:text=A%20biodegrada%C3%A7%C3%A3o%20%C3%A9%20um%20processo,>

%C3%B3leo%20cru%20por%20diferentes%20microrganismos.&text=A%20ocorr%C3%Aancia%20de%20petr%C3%B3leo%20biodegradado,em%20um%20reservat%C3%B3rio%20de%20petr%C3%B3leo. Acesso em: 23 fev. 2021.

DUKE, N. C. Oil spill impacts on mangroves: recommendations for operational planning and action based on a global review. *Marine Pollution Bulletin*, [United Kingdom], v. 109, n. 2, p. 700-715, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16304866>. Acesso em: 18 jan. 2021.

FARAG, S.; SOLIMAN, N. A.; ABDEL-FATTAH, Y. R. Statistical optimization of crude oil bio-degradation by a local marine bacterium isolate *Pseudomonas* sp. sp48. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, [Egypt], v. 16, n. 2, p. 409-420, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1687157X18300015>. Acesso em: 13 jan. 2021.

GHIZELINI, A. M. *et al.* Fungal communities in oil contaminated mangrove sediments: who is in the mud? *Marine Pollution Bulletin*, [United Kingdom], v. 139, p. 181-188, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X18308919?via%3Dihub>. Acesso em: 14 fev. 2021

GOMES, N. C. M. *et al.* Exploring the diversity of bacterial communities in sediments of urban mangrove forests. *FEMS Microbiololy Ecology*, [Netherlands], v. 66, n. 1, p. 96-109, 2008. Disponível em: <https://academic-oup-com.ez10.periodicos.capes.gov.br/femsec/article/66/1/96/474283>. Acesso em: 14 fev. 2021.

GRATIVOL, A. D. *et al.* Bacterial interactions and implications for oil biodegradation process in mangrove sediments. *Marine Pollution Bulletin*, [United Kingdom], v. 118, n. 1-2, p. 221-228, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.ez10.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0025326X17301674>. Acesso em: 14 fev. 2021.

HANSON, K. G.; DESAI, J. D.; DESAI, A. J. A Rapid and simple screening technique for potential crude oil degrading microorganisms. *Biotechnology techniques*, [s. l.], v. 7, p. 745-748, 1993. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/bf00152624>. Acesso em: 11 nov. 2020.

HOFF, R. Z. Bioremediation: an overview of its development and use for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, [United Kingdom], v. 26, n. 9, p. 476-481, 1993. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0025326X9390463T>. Acesso em: 20 jan. 2021.

JUHASZ, A. L.; NAIDU, R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo [a] pyrene.

International biodeterioration & biodegradation, [United Kingdom], v. 45, n. 1-2, p. 57-88, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0964830500000524>. Acesso em: 6 fev. 2021.

KRONBAUER, M. L. *Uso da bioaugmentação para remediação de solos contaminados por óleo diesel*. 2014. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul, 2014.

LIMA, D. F. *Avaliação de processos geoquímicos e da eficiência de consórcio fúngico em testes de simulação da biorremediação em sedimento de manguezal contaminado com óleo*. 2014. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/21528>. Acesso em: 9 nov. 2020.

LIMA, D. F. *et al.* Isolation and selection of fungi for degrading saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and NSO compounds. *Open Journal of Yangtze Oil and Gas*, Salvador, v. 2, n. 1, p. 10-26, 2017. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation.aspx?paperid=74854>. Acesso em: 9 nov. 2020.

MELO, L. DE A. L. *Potencial de degradação do petróleo por fungos isolados de sedimentos de manguezal impactado*. 2010. Dissertação (Mestrado em Biologia de Fungos) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/506>. Acesso em: 22 dez. 2020.

OSSAI, I. C. *et al.* Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: a review. *Environmental Technology and Innovation*, [Amsterdam], v. 17, 100526, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235218641830364X>. Acesso em: 2 fev. 2021.

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

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. *The biomarker guide: biomarkers and isotopes in the environment and human history*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. v. 2. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/books/biomarker-guide/B83B3155C79DE5D4547F557937D15D7C>. Acesso em: 10 nov. 2020.

REYES, C. Y. *Simulação do intemperismo em mesocosmos para petróleos brasileiros*. 2015. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/21560>. Acesso em: 10 nov. 2020.

ROY, A. S. *et al.* Bioremediation potential of native hydrocarbon degrading bacterial strains in crude oil contaminated soil under microcosm study. *Internacional Biodeterioration & Biodegradation*, [United Kingdom], v. 94, p. 79-89, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0964830514001814>. Acesso: 26 jan. 2021.

SHAHI, A. *et al.* The effects of white-rot fungi *Trametes versicolor* and *Bjerkandera adusta* on microbial community structure and functional genes during the bioaugmentation process following biostimulation practice of petroleum contaminated soil. *Internacional Biodeterioration & Biodegradation*, [United Kingdom], v. 114, p. 67-74, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830516301809>. Acesso em: 2 fev. 2021.

SANTOS, H. F. *et al.* Bioremediation of mangroves impacted by petroleum. *Water Air Soil Pollution*, [Dordrecht], v. 216, p. 329-350, 2011a. Disponível em: <https://link-springer-com.ez10.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s11270-010-0536-4>. Acesso em: 14 fev. 2021.

SANTOS, H. F. dos *et al.* Mangrove bacterial diversity and the impact of oil contamination revealed by pyrosequencing: bacterial proxies for oil pollution. *PLoS One*, Berlin, v. 6, n. 3, e16943, 2011b. Acesso em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0016943>. Acesso em: 14 fev. 2021.

VARJANI, S. J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresource Technology*, [United Kingdom], v. 223, p. 277-286, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416314432?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jan. 2021.

VARJANI, S. J.; UPASANI, V. N. Characterization of hydrocarbon utilizing *Pseudomonas* strains from crude oil contaminated samples. *International Journal of Computational Science and Engineering*, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 120-127, 2012.

WILLIAMS, C. M.; GRIMES, J. L.; MIKKELSEN, R. L. The use of poultry litter as co-substrate and source of inorganic nutrients and microorganisms for the ex-situ biodegradation of petroleum compounds. *Poultry Science*, [United States], v. 78, n. 7, p. 956-964, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032579119410328>. Acesso em: 15 jan. 2021.

YANG, C. *et al.* Chemical fingerprints of crude oils and petroleum products. In: FINGAS, M. *Oil spill science and technology*: Burlington: Elsevier, 2017. p. 209-304.

CAPÍTULO 5

UTILIZAÇÃO DOS ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO E TRANSIÇÃO INTERNA NA AVALIAÇÃO DE FATORES AMBIENTAIS

QUE CONTROLAM A DISTRIBUIÇÃO E A PRESERVAÇÃO DA MATÉRIA
ORGÂNICA EM AMOSTRAS DE ROCHAS POTENCIALMENTE GERADORAS
DE PETRÓLEO DA BACIA DO PARANÁ

ANTÔNIO FERNANDO SOUZA QUEIROZ
RUI JESUS LORENZO GARCIA
JOSÉ ROBERTO CERQUEIRA
JUCELINO BALBINO DA SILVA JÚNIOR
CINTHIA MAIRA SANTOS MARTINS
ILENE MATANÓ ABREU
HÉLIO JORGE P. SEVERIANO RIBEIRO
ELIANE SOARES DE SOUZA
BRUNO CÉSAR MORTATTI
JEFFERSON MORTATTI

INTRODUÇÃO

As rochas geradoras de petróleo são rochas sedimentares ricas em matéria orgânica, capazes de gerar petróleo quando submetidas a temperaturas

adequadas (Tissot; Welte, 1984). Essas rochas contêm quantidades mensuráveis de muitos metais de transição como níquel (Ni), vanádio (V), cobalto (Co) e molibdênio (Mo) e elementos transição interna conhecidos como elementos de terras raras (ETR) como La-Lu e urânio (Obasi; Talabi; Madukwe, 2018). Os metais de transição podem ser incorporados nessas rochas na forma de complexos de porfirina associados à matéria orgânica. Os elementos podem também estar presentes no paleoambiente deposicional, levando-os à sedimentação juntamente com a matéria orgânica.

A caracterização de rochas geradoras de petróleo, através dos elementos de transição e de transição interna, pode desempenhar um papel importante na avaliação das condições físico-químicas de deposição da matéria orgânica nas bacias sedimentares produtoras de petróleo e gás (Akinlua *et al.*, 2016; Takeda; Arikawa, 2005).

Os elementos de transição são os que na tabela periódica vão do Sc ao Hg, sendo que neste trabalho foram estudados Ni, V, Co e Mo. O tipo e a maturidade térmica da matéria orgânica e seu ambiente de deposição têm efeitos significativos sobre a concentração de oligoelementos (Ni e V) nas rochas geradoras (Lewan, 1984). A concentração desses metais tem correlação comprovada com a matéria orgânica. Três fatores químicos são de fundamental importância para que possa ser estabelecida a relação níquel e vanádio nos sedimentos que irão formar as rochas geradoras: potencial redox, pH e presença de sulfetos (Lewan, 1984).

Os elementos de transição Ni, Cu, Zn, Co, Pb, Mo, V e Cr, podem ser adsorvidos pelo ciclo Fe-Mn (óxidos e hidróxidos), abaixo da coluna d'água, na interface com o sedimento (Tribovillard *et al.*, 2006). A razão para a falta de informação de outros oligoelementos, geralmente presentes em concentrações muito mais baixas, ocorre principalmente devido às limitações de métodos analíticos empregados para análise de matrizes complexas, a exemplo do petróleo bruto, suas frações pesadas e rochas geradoras. Até hoje, vários elementos (por exemplo V, Fe, Co, Ni, Cu) da série dos elementos de transição, que são preferencialmente utilizados em estudos sobre o tipo da matéria orgânica, foram determinados em amostras de petróleo cru por técnicas como espectrometria de absorção

atômica, fluorescência de raios X, espectrometria por ICP-OES e, mais recentemente, por ICP-MS (Akinlua; Torto; Ajayi, 2008).

Em virtude da solubilidade dos minerais de urânio, esse elemento pode ser transportado por água superficial ou subterrânea até ambientes redutores, onde se precipita na forma de pechblenda ou coffinita ($USiO_4 \cdot nH_2O$) (Krauskopf, 1972). O comportamento do urânio e seu estado de oxidação mudam de um ambiente geológico para outro devido a suas características químicas. O urânio possui muitos estados de oxidação (2+, 3+, 4+, 5+ e 6+), sendo que os estados de oxidação 2+ e 3+ só podem ser obtidos em condições laboratoriais (Nash; Granger; Adams, 1981). Na natureza, o urânio ocorre sob os estados de oxidação 4+, 5+ e 6+. Porém, os estados de oxidação mais importantes para a geoquímica do urânio têm sido descritos em termos dos estados de oxidação 4+ e 6+. A transição de 4+ para 6+ tem um potencial de oxirredução compreendido no intervalo normal de variação dos ambientes geológicos, portanto, pode se esperar a presença de compostos nesses dois estados de oxidação na natureza (Krauskopf, 1972).

As variações do nível do mar se constituem em um fator importante no enriquecimento de carbono orgânico nas rochas depositadas no fundo de mares marginais e epicontinentais, como é o caso das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná (Pasley; Gregory; Hart, 1991). Fácies ricas em matéria orgânica são acumuladas preferencialmente no decorrer de eventos transgressivos (Arthur; Sageman, 2005).

A Bacia do Paraná é uma bacia sedimentar do tipo intracratônica, que abrange uma área total de aproximadamente 1.700.000 km², estendendo-se pelo Brasil (1.100.000 km²), Argentina (400.000 km²), com áreas ainda se estendendo para o Paraguai (100.000 km²) e para o Uruguai (100.000 km²) (Zalán *et al.*, 1990). A denominação “Bacia do Paraná” restringe-se às porções brasileiras e paraguaias, separadas da Bacia Chaco-Paraná pelo Arco de Assunção e do Rio Grande (Zalán *et al.*, 1987). Em território brasileiro abrange os estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Paraná, São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Seu formato é ovalado e alongado na direção NNE-SSO, com cerca de 1.750 km de comprimento

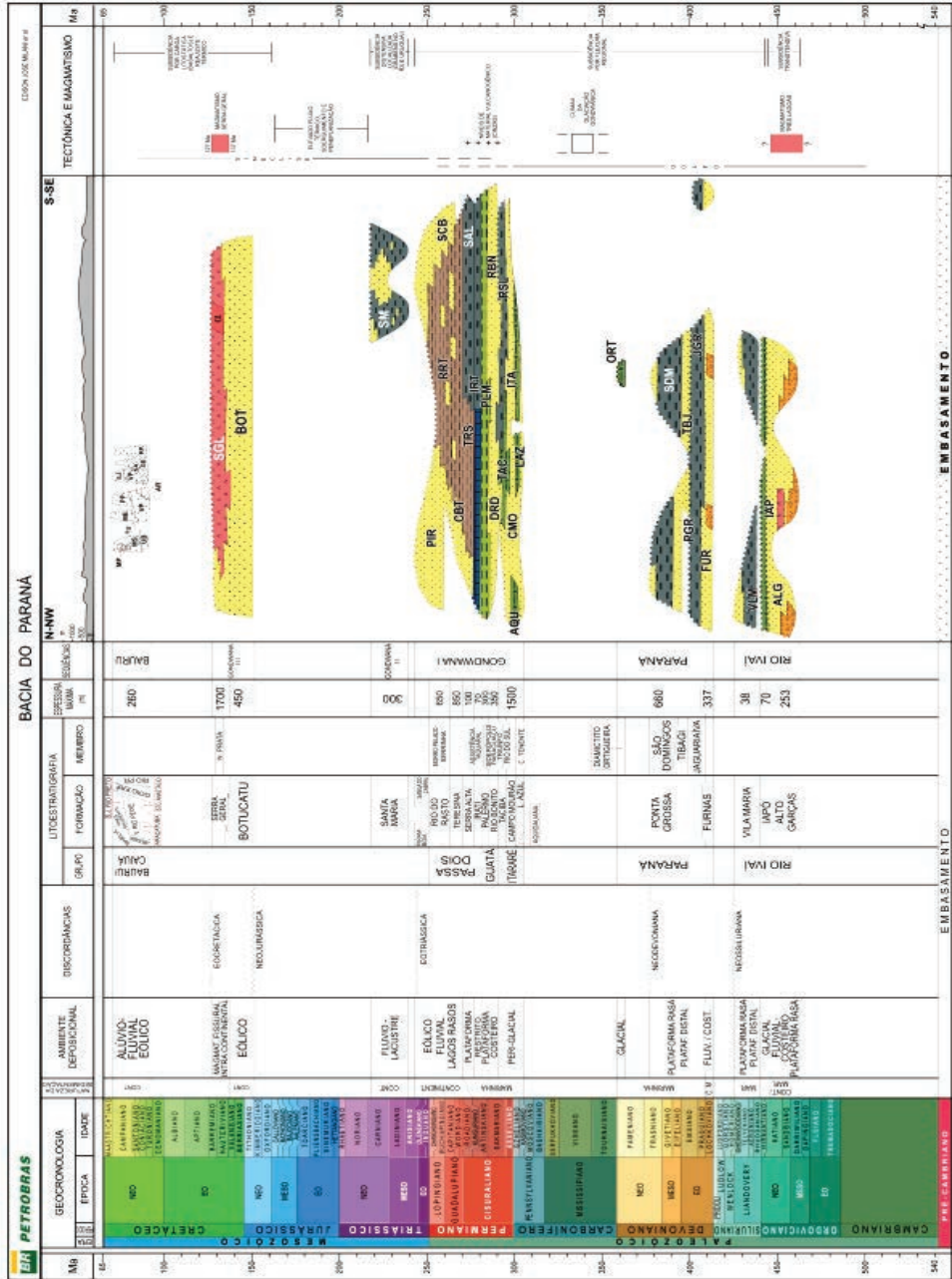
e largura média de 900 km, e 7.000 m de espessura junto ao depocentro estrutural da sinéclise (Milani *et al.*, 2007).

Conforme a carta estratigráfica da Bacia do Paraná, as três primeiras supersequências são representadas por sucessões sedimentares que definem ciclos transgressivos-regressivos ligados a oscilações do nível do mar no Paleozoico, ao passo que as demais correspondem a pacotes de sedimentos continentais com rochas ígneas associadas (Milani, 1987). A carta estratigráfica referente às seções N-NW-S-SE, respectivamente, é apresentada na Figura 1.

A seção do Devoniano da Bacia do Paraná foi dividida em duas unidades. A primeira corresponde a um pacote arenoso na porção inferior (Fm. Furnas), e a segunda unidade é um pacote pelítico sobreposto (Fm. Ponta Grossa). O contato entre as Formações Furnas e Ponta Grossa é uma superfície bem definida, produzida durante uma rápida inundação do sistema costeiro (Gerrienne *et al.*, 2001). Apresenta espessura aproximada de 800 metros na região oeste do estado do Paraná, similar às porções orientais nas quais ocorrem intervalos do Devoniano em superfície. A base do pacote Devoniano coincide com uma superfície de discordância regular e aplainada, e o topo é associado à outra discordância regional desenvolvida no final do Devoniano e sobretudo no Carbonífero (Milani *et al.*, 2007).

A Supersequência Paraná constitui o segundo ciclo transgressivo/regressivo do registro estratigráfico da Bacia do Paraná, e o pacote Ponta Grossa é interpretado como marinho, com seção predominantemente pelítica, correspondendo às variações eustáticas localmente pontuadas por progradações arenosas (Oliveira, 1997; Silva *et al.*, 2003). A Fm. Irati é muito bem conhecida e reportada na literatura, sendo unidade basal do Grupo Passa Dois (Permiano), apresentando folhelhos pirobetuminosos alternado com calcários, de uma forma geral, com teores de carbono orgânico total podendo chegar a 20% (Milani *et al.*, 2007). O Grupo Passa Dois se mostra cortado por intrusões basálticas da Formação Serra Geral (Cretáceo). O ambiente de deposição da Fm. Irati ainda é bastante controverso, podendo ser um ambiente marinho de águas rasas, em bacias confinadas, sujeito a oscilações climáticas como também associados a lagoas

Figura 1 - Carta estratigráfica da Bacia do Paraná



Fonte: Milani e demais autores (2007).

marginais em lenta subsidência com estreita ligação marinha, coberta de vegetação e influenciada climaticamente (Araújo, 2001). Essas rochas geraram hidrocarbonetos pelo efeito do calor de rochas intrusivas ígneas da Fm. Serra Geral do Juro-Cretáceo (Santos Neto, 1993). O magmatismo causa o aumento da temperatura nos arredores das intrusões e leva ao aquecimento das rochas geradoras de hidrocarbonetos e, assim, possibilita a maturação da matéria orgânica nela contida. Ao mesmo tempo, tem sido verificado que os contatos diques/rochas sedimentares podem ter propiciado importantes caminhos para a migração dos hidrocarbonetos (Thomaz Filho; Mizusaki; Antonioli, 2008), acumulando dessa forma duas importantes funções nesse sistema (geração e migração).

O aumento do nível do mar, ou transgressões marinhas, favorece a retenção de nutrientes, e, portanto, propicia uma maior produção orgânica e condições eutróficas. O presente trabalho tem como objetivo principal, avaliar fatores ambientais que controlam a distribuição e preservação da matéria orgânica, através da geoquímica inorgânica, investigando a origem da matéria orgânica, ambiente de deposição e as condições do paleoambiente deposicional, em amostras de rocha coletadas em afloramentos das formações Irati e Ponta Grossa (Bacia do Paraná) nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil, com o intuito de entender o controle exercido por essas condições sobre as variações nos tipos de matéria orgânica presente.

O caminho escolhido para este estudo foi o caminho inorgânico, utilizando os metais de transição e de transição interna, utilizando a técnica de análise por ICP-OES (V e Ni) e para os ETR, U, Mo e Co, a técnica de análise ICP-MS. Adicionalmente, os resultados das análises foram correlacionados com dados geoquímicos orgânicos como conteúdos de carbono orgânico total (COT) e de enxofre total (ST), e por parâmetros obtidos pelo pirólisador *Rock Eval* e razões de biomarcadores saturados já avaliados por outros trabalhos nas mesmas amostras.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram amostras coletadas em afloramentos na Bacia do Paraná, as quais foram analisadas segundo diversas técnicas analíticas.

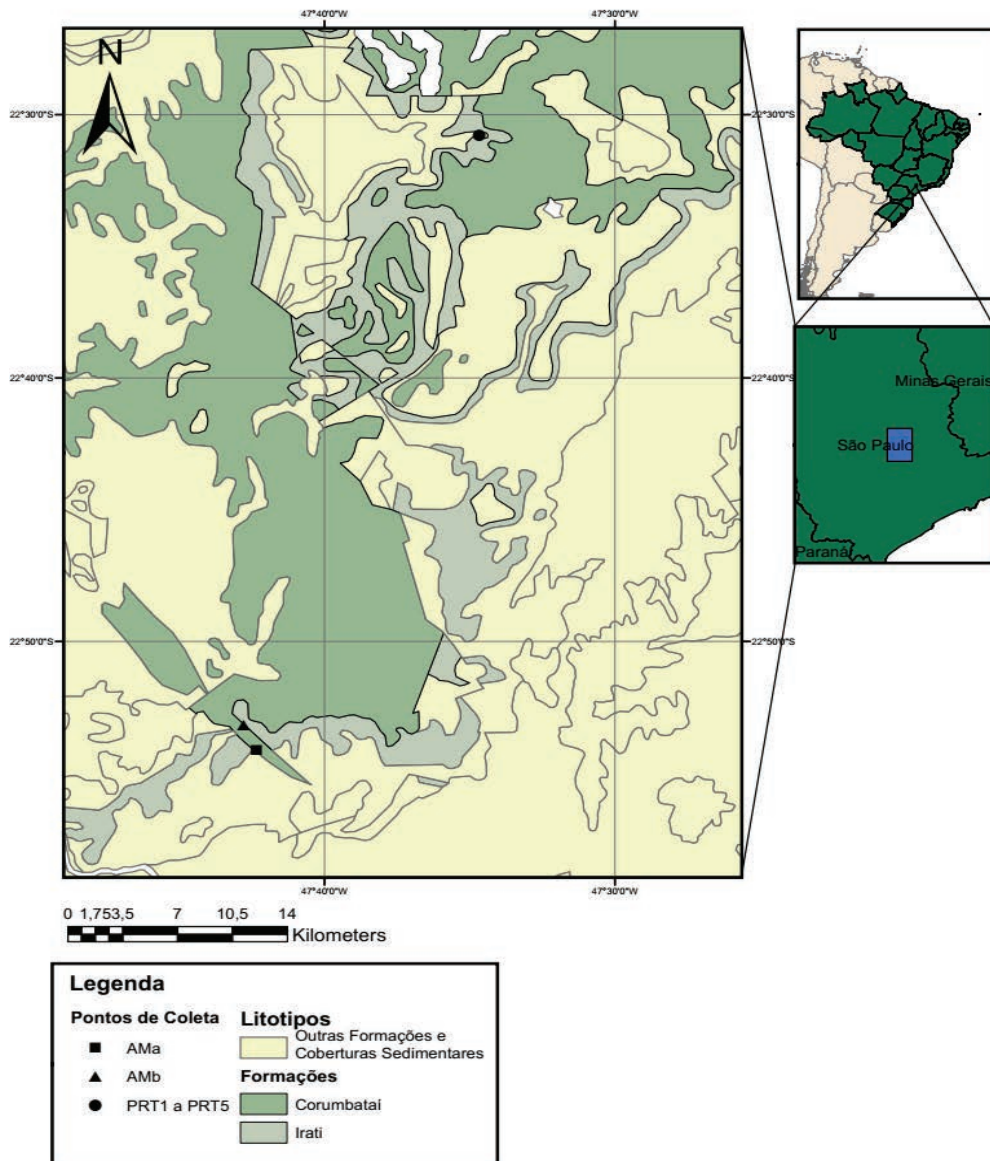
Amostragem

Foram amostrados afloramentos da Fm. Irati que estão localizados na borda leste da Bacia do Paraná (Figura 2), como os da pedreira Amaral Machado - AMa e AMb, localizada na Rodovia Cornélio Pires (SP 127), km 57, município de Saltinho/SP. Nesses afloramentos, ocorrem ritmitos de folhelhos intercalados com carbonatos e algumas vezes intrusões de diabásio, os quais apresentam diversos indícios de petróleo em superfície.

O afloramento denominado de “Pedreira Amaral Machado” (Figura 3), não apresenta intrusões ígneas (soleiras de diabásio) visíveis, e as amostras não apresentam sinais de aquecimento, através de análises geoquímicas. É um recorte de pedreira que forma uma parede com direção NW/SE, e dimensões de aproximadamente 450 m de extensão por 30 m de altura. Nesse afloramento foram coletadas 31 amostras de folhelhos negros, em 2 pontos distintos, denominados (AMa1 até AMa 31 e AMv1 até AMb3). Nesse estudo utilizou-se apenas 8 amostras do ponto AMa4 ao ponto AMa30, variando a posição de coleta vertical de 1,12 m a 26 m.

Para a avaliação da Fm. Ponta Grossa, foram selecionadas amostras de um afloramento localizado em um corte de barranco no ramal ferroviário Ponta Grossa-Paranaguá (km 222) na área da Fazenda Rivadávia (Figura 3), próximo à cidade de Ponta Grossa. O acesso para a Fazenda Rivadávia localiza-se na BR 376, km 516,3 (Campo Largo sentido Curitiba), nas proximidades do Parque Estadual Vila Velha (município de Ponta Grossa, Paraná). Nesse afloramento foram coletadas, verticalmente, 5 amostras de folhelhos, designadas como PG 12.1 até PG 12.5. A posição da altura de coleta vertical, com relação a base do afloramento encontra-se descrita na Tabela 3, variando de 9,0 m a 14,5 m (topo do afloramento).

Figura 2 - Mapa geológico dos pontos de coletas dos folhelhos da Fm. Irati, Bacia do Paraná no estado de São Paulo



Fonte: adaptada da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM).

Figura 3 - Vista geral dos afloramentos coletados. Pedreira Amaral Machado, Fm. Irati (esquerda) e Fazenda Rivadávia, Fm. Ponta Grossa (direita)



Fonte: Garcia (2019) e Santos (2017).

Análises químicas

O ensaio de carbono orgânico total (COT), foi realizado em amostras previamente pulverizadas a 80 mesh e descarbonatadas com HCl 10 % (v/v). As determinações foram realizadas em analisador elementar marca LECO, modelo 628 CSN. Para a determinação do teor de enxofre total (ST) foi utilizado o módulo 628S do analisador elementar. Nas amostras com conteúdo de COT > 0,50 %, também foram determinados o potencial gerador de hidrocarbonetos (S2), Índice de Hidrogênio (IH) e Índice de Oxigênio (IO). Essas análises foram determinadas no pirolisador *Rock Eval*, modelo 6 Standard.

A determinação de elementos transição e transição interna foram realizadas na rocha total liofilizadas e moídas em gral de ágata. A digestão total das amostras foi feita segundo metodologia EPA 3052 e as determinações dos teores foram realizadas em ICP-MS (Thermo Scientific, modelo X series 2). Os elementos níquel e vanádio foram determinados em ICPOES (Agilent Technologies, modelo 700 series). As condições básicas de operação estão detalhadas em Silva e demais autores (2014). Para o controle de qualidade analítico, foram utilizadas, brancos, duplicatas de amostras selecionadas e materiais de referencia [COQ-1 (U.S.G.S); Sed 1646a (NIST)];

Limestone Argillaceous 1d (NIST); SGR-1 Green River (NIST)]. Resultados encontrados Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados dos elementos de transição e transição interna para materiais certificados

MRC	COQ-1			Sed 1646 ^a			Limestone 1d			Green River		
	Cert.	Enc.	Rec %	Cert.	Enc.	Rec %	Cert.	Enc.	Rec %	Cert.	Enc.	Rec %
La	750	858	114	17	20	117	4	4,5	112	20	18	90
Ce	1700	1882	111	34	32	94	4	3,7	92,5	36	31	86
Pr	150	184	122	10	10	100	0,6	0,58	97	-	-	-
Nd	480	475	98	15	13	87	3	2,4	80	16	13	81
Sm	56	54	96	3,3	2,9	88	0,5	0,46	92	2,7	2,6	96
Eu	15	14	93	0,63	0,52	82	0,1	0,1	100	0,5	0,48	96
Gd	50	37	74	-	-	-	0,5	0,45	90	2	2,1	105
Tb	4	3,9	97	0,44	0,31	70	0,09	0,07	77,8	-	-	-
Dy	18	19	106	-	-	-	0,6	0,46	77	1,9	1,8	95
Ho	3	3,4	113	-	-	-	0,1	0,11	110	0,4	0,38	95
Er	7	8,4	120	-	-	-	0,4	0,55	137	1,1	1,2	109
Tm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	0,22	129
Yb	6	6,5	109	1,4	1,1	78	0,3	0,26	87	0,94	1	112
Lu	-	-	-	0,27	0,13	48	-	-	-	-	-	-
Ni	13	10	77	23	20	87	4	<5,0	-	29	26	89
Co	<5	4	100	5	5	100	-	-	-	12	10	83
V	110	130	118	44,8	45	99	10	<10	-	130	140	108
Mo	-	-	-	1,8	1,4	78	-	-	-	35	33	94
U	11	10	91	2	1,8	90	1	1,2	120	5,4	5	92

Legenda: Unidades (µg/g); MRC – Material de Referência Certificado; Cert. – valor certificado; Enc. – Valor encontrado; Rec % – percentual de recuperação.

Fonte: Garcia (2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliação dos resultados obtidos para as concentrações dos ETR é usual a normalização pelas concentrações de condritos, folhelhos ou concentração média na crosta superior. Neste trabalho, optou-se em utilizar as concentrações dos folhelhos australianos pós-arqueano - *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) -, devido à similaridade da matriz do material normalizador com as amostras. Os valores sugeridos por McLennan (2001) são exibidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados dos ETR individuais, Σ ETR, ETRL (La-Eu) e ETRP (Gd-Lu), em $\mu\text{g/g}$, para amostras coletadas nas formações Irati e Ponta Grossa

Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
AMa30	35,7	52,1	5,7	23,8	4,2	0,80	3,9	0,51	3,3
AMa29	37,7	57,7	6,3	24,8	4,2	0,81	4,1	0,51	3,3
AMa26	33,4	47,4	5,5	24,1	4,6	0,98	4,0	0,59	3,7
AMa22	39,8	49,5	5,7	24,2	4,8	0,96	4,2	0,63	4,0
AMa20	40,7	39,4	6,2	28,3	4,9	0,96	4,8	0,64	4,1
AMa12	36,2	45,8	5,4	25,3	4,7	0,95	4,5	0,67	4,2
AMa7	34,1	41,7	5,1	23,2	4,3	0,82	3,9	0,55	3,3
AMa4	33,8	40,9	5,0	23,6	4,5	0,85	4,1	0,60	3,7
PG12.5	100	170	14,5	60,2	9,5	1,9	7,4	1,0	6,5
PG12.4	93,9	160	13,1	46,2	9,1	1,8	7,1	1,0	6,4
PG12.3	86	153	13,1	51,0	8,8	1,9	7,1	1,0	6,1
PG12.2	78,3	156	12,8	52,3	9,0	1,8	7,9	1,2	6,2
PG12.1	56,3	148	11,4	48,4	7,8	1,5	7,0	0,83	5,1
UCC	30	64	7,10	26	4,5	0,88	3,8	0,64	3,5
PAAS	38	80	8,83	33,9	5,6	1,1	4,7	0,77	4,7

Amostra	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ ETR	Σ ETRL	Σ ETRP	$\frac{\Sigma\text{ETRL}}{\Sigma\text{ETRP}}$
AMa30	0,72	2,21	0,26	2,1	0,33	135	122,4	13,4	9,15
AMa29	0,72	2,24	0,27	2,2	0,33	145	131,4	13,6	9,62
AMa26	0,78	2,33	0,27	2,2	0,32	131	116,0	14,2	8,13
AMa22	0,86	2,56	0,28	2,3	0,33	140	124,9	15,0	8,30
AMa20	0,87	2,52	0,28	2,4	0,35	150	133,8	15,8	8,46
AMa12	0,91	2,85	0,29	2,4	0,37	135	118,4	16,2	7,29
AMa7	0,69	2,02	0,22	1,9	0,30	122	109,2	12,9	8,48
AMa4	0,78	2,28	0,25	2,0	0,34	123	108,7	14,0	7,73
PG12.5	1,4	4,0	0,50	3,9	0,57	355	330	25,4	13,10
PG12.4	1,4	4,0	0,50	3,7	0,58	337	312	24,6	12,67
PG12.3	1,3	4,0	0,40	3,5	0,61	321	298	23,5	12,71
PG12.2	1,2	3,5	0,44	3,6	0,60	316	292	24,4	11,96
PG12.1	1,0	3,0	0,37	3,1	0,44	280	259	20,9	12,38
UCC	0,80	2,30	0,33	2,2	0,43	123	132,5	14	9,46
PAAS	0,99	2,85	0,41	2,8	0,43	185	167	18	9,27

Fonte: Garcia (2019, p. 72).

Alguns ETR possuem comportamentos distintos no ambiente, os quais podem ser observados graficamente a partir de uma tendência de deslocamento de sua posição em relação aos demais ETR (Gráfico 1). Essa mudança no padrão dentro de um conjunto de ETR é definida como anomalia (Henderson, 1984). Os elementos que exibem mais de um estado de oxidação estão mais sujeitos às anomalias, como é o caso, principalmente, do Ce e do Eu.

O cálculo das anomalias - sugeridos por alguns autores - apresenta uma ideia do tamanho do fracionamento desses elementos em relação aos demais ETR. Uma forma básica de se calcular é utilizando a razão entre a concentração do ETR e a média da concentração dos seus vizinhos. Dessa forma, uma anomalia é denominada positiva quando é maior que 1,

enquanto as anomalias menores do que 1 são consideradas negativas (Henderson, 1984).

Os valores das anomalias de Ce (Ce/Ce^*) e Eu (Eu/Eu^*), neste trabalho foram calculados por:

$$Ce/Ce^* = Ce_{NC} / [Pr_{NC} * (Pr_{NC}/Nd_{NC})] \quad (\text{Bau; Dulski, 1996})$$
$$Eu/Eu^* = Eu_{NC} / (Gd_{NC} * Sm_{NC})^{0,5} \quad (\text{Taylor; Mclennan, 1985})$$

Considerou-se como anomalias valores de Ce/Ce^* e $Eu/Eu^* \leq 0,8$ e $\geq 1,2$.

Observando-se o Gráfico 1 pode-se perceber a existência de 2 grupos de amostras que apresentam características distintas com relação ao somatório dos ETR: o grupo das amostras da Fm. Irati e o grupo da Fm. Ponta Grossa (Tabela 2). Para as amostras da Fm. Irati, o resultado no somatório dos ETR apresentou valores baixos e com pouca variação, não se percebendo mudanças na passagem dos resultados de amostras com alto teor de carbono orgânico, AMa22, para amostras com baixo teor de carbono, AMa26 a AMa30. Entre os dois grupos de amostras, Irati e Ponta Grossa, observa-se um maior conteúdo de ETR (ΣETR) para o grupo das amostras da Fm. Ponta Grossa, coletadas no topo do afloramento, porém, os teores de COT são relativamente mais altos (Fm. Irati base) do que as amostras da Fm. Ponta Grossa (PG12.1 a PG12.5). Para este estudo só foram coletadas amostras do topo, Fm. Ponta Grossa, pois eram as que apresentavam maiores teores de COT.

Os elementos terras raras leves (ETRL) não apresentaram enriquecimento com relação aos elementos terras raras pesados (ETRP), quando observamos a inclinação do padrão de distribuição dos ETR normalizado *versus* elemento químico (Gráfico 1).

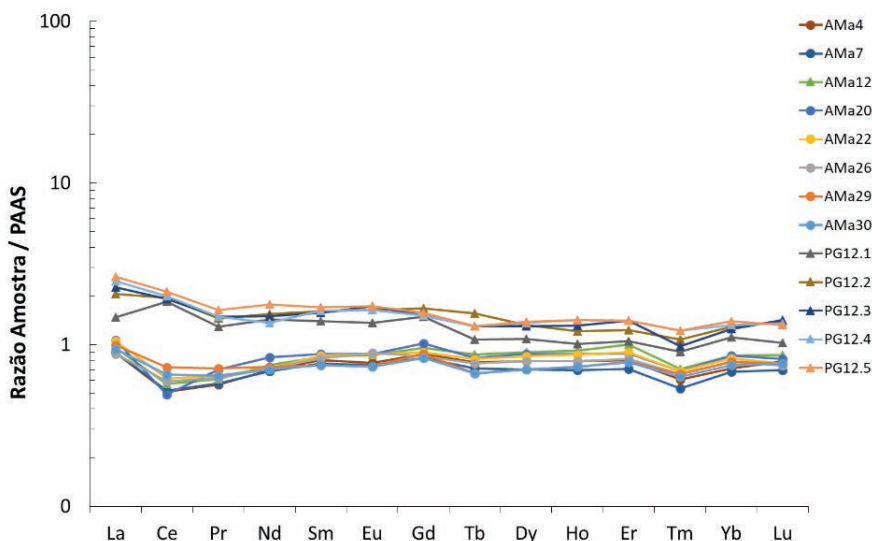
Tabela 3 – Resultados de COT, enxofre total (ST), Rock Eval, elementos de transição interna (ETR+U) e elementos de transição, das amostras coletadas na Bacia do Paraná

Amostra	Formação	Altura	COT	ST	S2	IH	IO	(La/Yb)N	Ce/Ce*	Eu/Eu*	V/N+Ni	V/Ni	Ni/Co	U/Mo
AMa30	Iraí	26,5	0,23	< 0,05	0,06	26	130	1,24	1,09	0,92	0,55	3,0	3,8	0,20
AMa29		24,5	0,36	0,56	0,20	56	31	1,26	1,02	0,91	0,59	2,8	2,2	0,21
AMa26		16,3	0,50	1,84	0,49	98	38	1,11	1,08	1,06	0,57	2,4	2,7	0,24
AMa22		11,03	8,15	3,14	39,77	598	5	1,28	1,05	0,99	0,76	6,8	6,6	1,19
AMa20		10,04	9,30	5,80	48,07	428	2	1,24	0,82	0,93	0,81	5,6	6,6	1,04
AMa12		6,05	6,23	3,98	31,47	652	3	1,10	1,13	0,96	0,82	6,8	6,8	1,7
AMa7		3,42	6,11	3,90	29,28	623	4	1,30	1,06	0,93	0,81	4,1	7,5	2,5
AMa4		1,12	5,66	4,87	18,69	508	4	1,25	1,10	0,92	0,80	6,5	6,9	1,7
PG 12.5	Ponta Grossa	14,5	1,74	0,83	0,61	139	18	1,87	1,38	1,05	0,81	5,3	5,3	0,47
PG 12.4		13,5	1,09	0,56	0,81	208	26	1,89	1,23	1,04	0,75	5,0	5,0	0,86
PG 12.3		12,5	0,91	1,26	2,56	267	10	1,80	1,30	1,12	0,80	4,1	4,8	1,38
PG 12.2		10	0,96	2,40	1,91	217	14	1,60	1,42	0,99	0,75	2,1	4,5	1,26
PG 12.1		9	0,40	2,57	2,69	240	10	1,34	1,57	0,94	0,66	2,6	2,8	1,44

Unidades: Altura (m); COT (%); ST (%); S2 (g HC/g rocha); IH (mg HC/g COT); IO (mg CO₂/g COT). *[elemento] no material normalizador PAAS

Fonte: Garcia (2019, p. 74).

Gráfico 1 - Padrão de distribuição dos ETR, para as amostras das Formações Irati (AMa) e Ponta Grossa (PG) normalizadas em relação ao folhelho referência *Post-Archean Australian Shale* (PAAS), segundo McLennan (2001)



Fonte: Garcia (2019, p. 73).

Quando se avalia a relação de $(La/Yb)_N$ a diferenciação entre as amostras foi muito pequena (Tabela 3). Para amostras que apresentam relação Ce/Ce^* , $< 1,0$ indica condições redutoras no ambiente. Para anomalias positivas da relação Ce/Ce^* , $> 1,0$, tem-se condições oxidantes no ambiente (Silva *et al.*, 2014). No caso, para as amostras estudadas, a relação Ce/Ce^* apresentou valores $< 1,0$ indicando condições ambientais redutoras. No caso, para as amostras estudadas, Fm. Irati, as amostras apresentam uma relação $< 0,8 Ce/Ce^* < 1,2$. Para as amostras da Fm. Ponta Grossa temos uma pequena anomalia para as amostras PG12.1 a PG12.5 relacionada ao início do processo de inundação. Em relação Eu/Eu^* para anomalias positivas do Eu (> 1), podem indicar transformações dos argilominerais indicando acúmulo de feldspato (Silva *et al.*, 2014). Anomalias negativas podem indicar processos de magmatização indicando fracionamento através de fusão ou cristalização. No caso das amostras estudadas, Fm. Irati

e Fm. Ponta Grossa a relação Eu/Eu^* não apresentou anomalias ficando entre $< 0,8 \text{ Eu}/\text{Eu}^* < 1,2$.

Para as amostras AMa4 a AMa22, o enxofre total variou entre 3,14 e 5,80%; enquanto que a partir da amostra AMa26 variou de $< 0,05$ a 1,8 % (topo do afloramento). Provavelmente esse enxofre teria origem na ação de bactérias redutoras de sulfato, presentes na coluna de água isenta de oxigênio, a qual está sobreposta à camada de matéria orgânica quando ocorrem os processos de deposição, sendo, esse enxofre, incorporado ao sedimento (Silva *et al.*, 2014). A presença de teores elevados de enxofre total, é indicadora de deposição em ambiente anóxico.

Os valores de S2 para as amostras da parte inferior, AMa4 a AMa22, da Fm. Irati variaram entre 18,69 e 48,07 mg HC/g de rocha, correspondendo a um potencial de geração de hidrocarbonetos muito bom. A partir do ponto AMa26 até AMa30, verifica-se uma queda abrupta nos resultados do S2 (0,06 a 0,49), indicando um pobre potencial gerador.

Os valores de S2 para as amostras da Fm. Ponta Grossa, variaram entre 0,61 e 2,69 mg HC/g de rocha, correspondendo a um potencial de geração de hidrocarbonetos regular.

Em estudos feitos nas amostras da Fm. Irati da Pedreira Amaral Machado por Martins (2018), foram observados uma distinção dos parâmetros geoquímicos indicativos de paleoambiente deposicional, na base e no topo do afloramento. Esse autor classificou o querogênio presente nas amostras de folhelhos dos primeiros 11 metros de altura (até amostra AMa 22) como sendo do tipo I (derivado de matéria orgânica amorfa), as quais possuem querogênio derivado de matéria orgânica marinha (planctos/algas), depositada em ambiente marinho hipersalino anóxico ($[\text{O}_2] < 0,2 \text{ mg L}^{-1}$) a subóxico ($[\text{O}_2]$ entre 0,2 e 2 mg L^{-1}). A partir dos 11 m, as amostras AMa26 até AMa30, apresentaram querogênio do tipo IV, derivado de matéria orgânica terrestre com aporte de organismos de água doce/salobra, identificado pela razão diagnóstica de TPP/Diasteranos e confirmadas pelas análises ópticas da matéria orgânica, concluindo, assim, que essas rochas foram derivadas de sedimentos depositados em ambientes subóxicos. As amostras da Fm. Ponta Grossa foram avaliadas por Santos

(2017), que classificou o querogênio como sendo do tipo III/IV (PG 12.1 a 12.3), contendo palinomorfos de origem continental, e do tipo II (PG 12.4 e 12.5), em que os valores de COT são mais elevados e ocorre um aumento na abundância de matéria orgânica e de palinomorfos de origem marinha e redução da concentração dos constituintes de origem continental. Os autores basearam-se nas classificações do tipo de matéria orgânica propostas em Tissot e Welte (1984) e Peters e Cassa (1994).

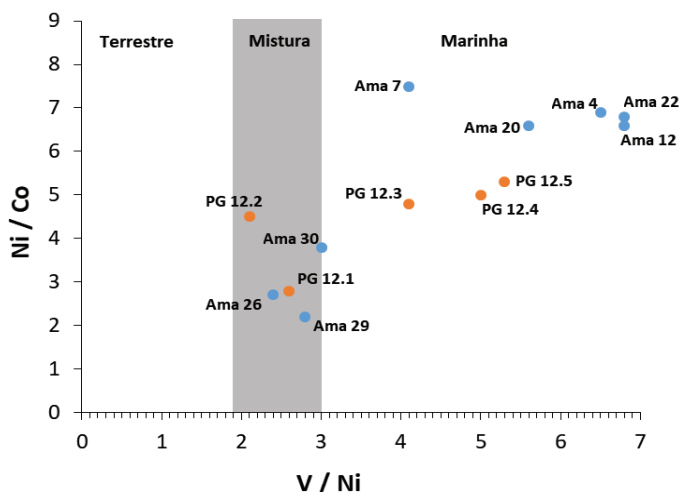
Para as amostras da Fm. Ponta Grossa, em que os teores de COT são mais elevados no topo do afloramento, observou-se uma constância nos resultados do somatório dos ETR, porém apresentando valores bem mais elevados daqueles encontrados para as amostras da Fm. Irati. Além disso, a matéria orgânica presente nas amostras estudadas da Fm. Ponta Grossa (querogênio do tipo II e II/III) favoreceria condições para maior complexação dos ETR. Nakada e demais autores (2016), estudando o comportamento dos ETR durante o processo de transformação da matéria orgânica em petróleo, através de pesquisas sobre a complexação dos ETR utilizando $\delta^{13}\text{C}$ NMR em óleos crus, mostraram que os ETR estariam associados ao querogênio do tipo II, devido à disponibilidade de grupos fenólicos, aromáticos e carboxílicos, que podem estabelecer ligações com os ETR. Estes grupos estão menos disponíveis no querogênio tipo I, presente nas amostras da Fm. Irati mais enriquecidas em COT, o que não favorece essa complexação. Portanto, apesar das amostras estudadas da Fm. Ponta Grossa possuírem teores de COT inferiores aos das da Fm. Irati, essas amostras possuem somatório de ETR superiores devido ao tipo do seu querogênio (tipo II e II/ III). A explicação para o fenômeno do enriquecimento dos ETR presentes nas amostras da Fm. Ponta Grossa, talvez também esteja relacionado a uma combinação de fatores, como vulcanismo ou colisão da Terra com corpos cósmicos (eventos de impacto), que ocasionaram um grande processo de anoxia e extinção em massa, além de contribuição de ETR para a água do mar (Barash, 2016).

Para uma melhor compreensão do ambiente de deposição, quanto à preservação da matéria orgânica, algumas razões de concentração podem ser utilizadas: 1) Lewan (1984), sugeriu, para isso, a utilização da relação

V/V+Ni. Esse autor indicou que valores de $V/V+Ni > 0,84$ evidenciam condições euxínicas (ausência total de oxigênio e presença de sulfeto); afirma também que teores de $V/V+Ni$ entre 0,54-0,82 indicam condições anóxicas de deposição; enquanto os resultados entre 0,46-0,60 inferem condições subóxicas; 2) Jones e Manning (1994) recomendaram que fosse empregada também a relação Ni/Co. Segundo esses autores, amostras com razões de $Ni/Co < 5$ sugerem um ambiente de deposição óxico a subóxico; entre 5-7 subóxico; e > 7 anóxico; 3) Gallarraga e demais autores (2008), por sua vez, recomendaram que fosse utilizada a relação V/Ni, sugerindo que quando essa razão apresentasse valores > 3 , seria indicativo de deposição da matéria orgânica em ambiente marinho em condições redutoras anóxicas ou euxínicas; para valores de V/Ni entre 1,9 a 3 indicariam deposição sob condições subóxicas, apontando uma mistura de matéria orgânica terrígena com matéria orgânica marinha; $V/Ni < 1,9$, indica uma matéria orgânica terrígena, em condições de deposição óxicas.

A caracterização da origem da matéria orgânica pode melhor ser compreendida com a plotagem do diagrama da relação das razões de Ni/Co versus V/Ni (Galarraga *et al.*, 2008). Conforme mostrado na Figura 5, na qual foram utilizadas essas razões para as amostras da Fm. Irati (AMa4 a AMa22), mostra que a matéria orgânica apresenta características de procedência marinha, enquanto nas amostras AMa26 a AMa30 verifica-se uma mistura de matéria orgânica marinha com contribuição terrestre. No caso das amostras da Fm. Ponta Grossa (PG12.1 a PG12.2), constata-se matéria orgânica de origem terrestre, enquanto nas amostras de PG12.3 a PG12.5, verifica-se matéria orgânica de origem marinha.

Gráfico 2 - Caracterização da origem da matéria orgânica, segundo Galarraga e demais autores (2008),³⁵ para amostras dos afloramentos da Fm. Irati (Ama) e Fm. Ponta Grossa (PG)

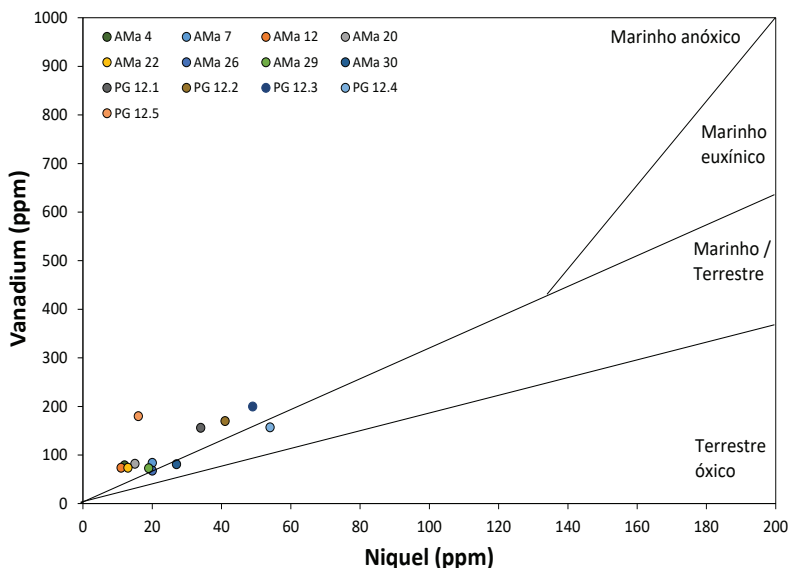


Fonte: Garcia (2019).

A caracterização do ambiente de deposição pode ser também efetuada com a plotagem do diagrama das concentrações de V *versus* concentração de Ni (Gráfico 3) (Akinlua *et al.*, 2016). A análise do diagrama mostra que as amostras AMA4 a AMA22 (Fm. Irati) caracterizam sedimentos depositados em ambiente marinho; e as amostras AMA26 a AMA30 sugerem sedimentos depositados em ambiente transicional para terrestre. As amostras da Fm. Ponta Grossa (PG12.1 a PG12.2) sugerem deposição dos sedimentos em um ambiente deposicional marinho/terrestre, enquanto as demais amostras estão situadas no campo do ambiente marinho.

A literatura geoquímica indica ainda que a utilização da razão U/Mo, (Arning *et al.*, 2009) pode indicar para valores < 0,15, condições de deposição em ambiente euxínico ($[O_2] = 0 \text{ mg L}^{-1}$ e presença de H_2S). Assim, as amostras dos dois afloramentos (Fm. Irati e Fm. Ponta Grossa), que mostraram valores > 0,15 da relação U/Mo, evidenciam que esses pacotes sedimentares não foram depositados em ambiente euxínico.

Gráfico 3 – Caracterização do tipo de ambiente de deposição da matéria orgânica, segundo Akinlua e demais autores (2016), para as amostras dos afloramentos da Fm. Irati (AMa) e Fm. Ponta Grossa (PG)



Fonte: Garcia (2019).

CONCLUSÕES

Elementos de transição e transição interna demonstraram a possibilidade do uso de suas concentrações ou das razões entre suas concentrações, como indicadoras de origem da matéria orgânica, ambiente de deposição e condições paleoambientais de deposição das Formações Irati (Permiano) e Ponta Grossa (Devoniano) Bacia do Paraná. Sua aplicação foi confirmada comparando-se esses resultados com aqueles resultantes de avaliações geoquímicas orgânicas e palinofácies, tradicionalmente usadas.

Além disso, os resultados do somatório dos ETR, para as amostras Fm. Ponta Grossa (Devoniano Inferior), comparadas aos das amostras do afloramento da Fm. Irati (Permiano), apresentaram um aumento no somatório dos ETR. Provavelmente, esse enriquecimento em ETR é maior nas amostras da Fm. Ponta Grossa devido ao tipo de matéria orgânica presente

naquele ambiente (querogênio do tipo II ou II/III), o que favoreceu uma maior complexação dos ETR, apesar de os teores de COT não serem tão altos quanto aos das amostras da base do afloramento da Fm. Irati, que contém querogênio do tipo I, menos favorável à complexação dos ETR.

REFERÊNCIAS

AKINLUA, A. *et al.* Rare earth element geochemistry of petroleum source rocks from northwestern Niger Delta. *Marine and Petroleum Geology*, [s. l.], v. 77, p. 409-417, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264817216302069>. Acesso em: 19 jan. 2021.

AKINLUA, A.; TORTO, N.; AJAYI, T. R. Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fuel*, [s. l.], v. 87, n. 8-9, p. 1469-1477, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236107004073>. Acesso em: 19 jan. 2021.

ARAÚJO, L. M. *Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas sequências deposicionais Irati*. 2001. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

ARNING, E. T. *et al.* Genesis of phosphorite crusts off Peru. *Marine Geology*, [Netherlands], v. 262, n. 1-4, p. 68-61, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025322709000620>. Acesso em: 19 jan. 2021.

ARTHUR, M. A.; SAGEMAN, B. B. Sea level control on source rock development: perspectives from the holocene black sea, the mid-cretaceous western interior basin of North America, and the late devonian appalachian basin. *In: HARRIS, N. B. (ed.). The deposition of organic carbon-rich sediments: models, mechanisms and consequences*. Virgínia: Society for Sedimentary Geology, 2005. p. 35-59. (Collection SEPM Special Publication, n. 82).

BARASH, M. S. Causes of the great mass extinction of marine organisms in the Late Devonian. *Oceanology*, [United States], v. 56, n. 6, p. 863-875, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/s0001437016050015>. Acesso em: 19 jan. 2021.

BAU, M.; DULSKI, P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, [Netherlands], v. 79, n. 1-2, p. 37-55, 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301926895000879>. Acesso em: 19 jan. 2021.

GALARRAGA, F. *et al.* V/Ni ratio as a parameter in paleoenvironmental characterization of no mature medium-crude oils from several Latin American basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s. l.], v. 61, n. 1, p. 9-14, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092041050800020X>. Acesso em: 22 jan. 2021.

GARCIA, R. J. L. *Emprego dos elementos de transição e transição interna na avaliação de paleoambiente deposicionais de rochas geradoras de petróleo*. 2019. Tese (Doutorado em Geoquímica do Petróleo Ambiental) – Instituto de Geocências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/30774>. Acesso em: 25 jan. 2021.

GERRIENNE, P. *et al.* An early devonian flora, including Cooksonia, from the Paraná Basin (Brazil). *Review of Paleobotany and Palynology*, [Netherlands], v. 116, n. 1-2, p. 19-38, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0034666701000604>. Acesso em: 23 jan. 2021.

HENDERSON, P. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. In: HENDERSON, P. (ed.). *Developments in geochemistry 2: rare earth element geochemistry*. New York: Elsevier Science Publishers, 1984. p. 1-32. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044442148750006X>. Acesso em: 18 jan. 2021.

JONES, B.; MANNING, D.A.C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, [Netherlands], v. 111, n. 1-4, p. 111-129, 1994. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000925419490085X>. Acesso em: 18 jan. 2021.

KRAUSKOPF, K. B. *Introdução à Geoquímica*. São Paulo: Polígono: Ed. Unesp, 1972. v. 2.

LEWAN, M. D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, [United States], v. 48, n. 11, p. 2231-2238, 1984. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703784902199#:~:text=The%20proportionality%20of%20V%20to,their%20source%20rocks%20were%20deposited>. Acesso em: 19 jan. 2021.

MARTINS, C. M. S. *Avaliação do efeito térmico de intrusões de diabásio sobre o querogênio presente em amostras de folhelhos negros coletadas em afloramentos da formação Irati (permiano), bacia do Paraná-Brasil*. 2018. Dissertação (Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Meio-ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/28929>. Acesso em: 18 jan. 2021.

MCLENNAN, S. M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, [United States], v. 2, n. 4, 2001. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2000GC000109>. Acesso em: 19 jan. 2021.

MILANI, E. J. *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana sul-ocidental*. 1987. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1987. 2 v.

MILANI, E. J. *et al.* (coord.). Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 183-205, 2007.

NAKADA, R. *et al.* Impact of the decarboxylation reaction on rare elements binding to organic matter: from humic substances to crude oil. *Chemical Geology*, [Netherlands], v. 420, p. 231-239, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254115301121>. Acesso em: 17 jan. 2021.

NASH, J. T.; GRANGER, H. C.; ADAMS, S. S. Geology and concepts of genesis of important type of uranium deposits. *In: SKINNER, B. J. Seventy-Fifth Anniversary Volume*. Virgínia: Society of Economic Geologists, 1981. p. 63-116.

OBASI, R. A.; TALABI, A. O.; MADUKWE, H. Rare earth element geochemistry of stream sediments from pegmatite terrain of Ijero-Ekiti, Southwestern Nigeria: implications for source rocks and paleo-oxidation conditions. *International Journal of Basic & Applied Sciences*, Rawalpindi, v. 18, n. 2, p. 8-18, 2018.

OLIVEIRA, S. F. *Palinologia da Sequência devoniana da Bacia do Paraná no Brasil, Paraguai e Uruguai*: implicações biocronoestratigráficas, paleoambientais e paleogeográficas. 1997. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44136/tde-18112015-145829/en.php>. Acesso em: 17 jan. 2021.

PASLEY, M. A.; GREGORY, W. A.; HART, G. F. Organic matter variations in transgressive and regressive shales. *Organic geochemistry*, [United States], v. 17,

n. 4, p. 483-509, 1991. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014663809190114Y>. Acesso em: 17 jan. 2021.

PETERS, K. E.; CASSA, M. R. Applied source rock geochemistry *In*: MAGOON, L. B.; DOW, W. G. (ed.). *The petroleum system: from source to trap*. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists Memoir, 1994. p. 93-117. (AAPG Memoir, v. 60).

SANTOS NETO, E. V. *Caracterização geoquímica e paleoambiente deposicional da seqüência carbonato-pelítica superior do Membro Assistência, Formação Irati, no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná*. 1993. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1993.

SANTOS, L. T. S. *Palinofácies e geoquímica orgânica do meso-devoniano: uma correlação entre as bacias do Paraná e Parnaíba*. 2017. Dissertação (Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Meio-ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/28944>. Acesso em: 17 jan. 2021.

SILVA, A. J. P. *et al.* Bacias sedimentares Paleozóicas e Meso-Cenozóicas interiores. *In*: BIZZI, L. A. (ed.). *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas e SIG*. Brasília, DF: CPRM, 2003. p. 55-85. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/media/recursos_minerais/livro_geo_tec_rm/capII.pdf. Acesso em: 18 jan. 2021.

SILVA, J. S. A. *et al.* Determination of rare earth elements in spent catalyst samples from oil refinery by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1062-1070, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/3ZCZ6Grw4G9k9tFb4kyR73q/?lang=en>. Acesso em: 18 jan. 2021.

TAKEDA, K.; ARIKAWA, Y. Determination of rare earth elements in petroleum by ICP-MS. *Bunseki Kagaku*, [s. l.], v. 54, n. 10, p. 939-943, 2005. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku/54/10/54_10_939/_article/-char/en. Acesso em: 21 jan. 2021

TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985.

THOMAZ FILHO A.; MIZUSAKI A. M. P.; ANTONIOLI, L. Magmatismo nas bacias sedimentares brasileiras e sua influência na geologia do petróleo. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 128-137, 2008. Disponível em:

<https://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/rbg/article/view/8167>. Acesso em: 20 dez. 2016.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. *Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration*. 2nd. New York: Springer Verlag, 1978.

TRIBOVILLARD, N. *et al.* Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology*, [Netherlands], v. 232, n. 1-2, p. 12-32, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925410600132X>. Acesso em: 21 jan. 2021.

ZALÁN, P. V. *et al.* A divisão tripartite do Siluriano da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 242-252, 1987. Disponível em: <https://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/rbg/article/view/11885>. Acesso em: 21 jan. 2021.

ZALÁN, P. V. *et al.* The Paraná Basin, Brazil. In: LEIGHTON, M. W. *et al.* (ed.). *Interior Cratonic Basins*. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists Memoir, 1990. p. 681-707. (AAPG Memoir, v. 51).

CAPÍTULO 6

USO DE MICROEMULSÕES NAS REDUÇÕES DO TOG E DA SALINIDADE DA ÁGUA PRODUZIDA

JÔSY SUYANE DE BRITO SOUZA
GEORGE SIMONELLI
LUIZ MÁRIO NELSON DE GÓIS
LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS

INTRODUÇÃO

No procedimento de extração de petróleo, junto do óleo e do gás natural, é comum a produção de água. Quando ainda está dentro do reservatório, esta água é chamada de água de formação ou água conata, e quando já se encontra na superfície é chamada de água produzida (AP). A água produzida é vista como um resíduo causador de impactos ao meio ambiente e de danos operacionais (Atallah; Tremblay; Mortazavi, 2017).

Dependendo das condições geológicas e do posicionamento do campo, a AP pode ter uma composição complexa, como compostos

orgânicos e inorgânicos, sólidos dissolvidos, e gases dissolvidos, podendo-se destacar seu alto teor de óleos e graxas (TOG) e sua alta salinidade (Bayati; Shayegan; Noorjahan, 2011; Paixão; Balaban, 2018).

O mau gerenciamento desse resíduo traz efeitos nocivos ao meio ambiente, que vai desde danos à flora, à fauna, à saúde humana, à poluição de aquíferos e demais reservatórios de águas, até danos à própria produção. Isso gera diversas penalidades e alto custo com ações corretivas (Tawalbeh *et al.*, 2018).

Essa situação é agravada com o crescente aumento de volume de AP durante a vida ativa de um campo de petróleo, pois, ao longo do tempo, o campo torna-se maduro, o que significa que passa a produzir mais água do que óleo. A extração de AP de campos maduros pode ser tão elevada que a porcentagem de volume de água, em alguns poços, pode chegar a ser maior que 95%, atingindo até a 100% no final da sua vida útil. Logo, um grande desafio da indústria do petróleo é gerenciar adequadamente a água produzida, ou seja, aplicar ações como caracterização, tratamento, descarte ou reinjeção (Bayati; Shayegan; Noorjahan, 2011).

A grande maioria dos órgãos ambientais que tratam do descarte de efluentes foca na presença de TOG na AP, como a agência ambiental brasileira, Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e a Convenção para a Proteção e Conservação do Atlântico Nordeste (Ospar). O Conama e a US EPA têm os mesmos padrões para a concentração máxima de TOG para descarte no mar, que é de 29 mg.L^{-1} para a média aritmética mensal simples, com uma quantidade diária máxima de 42 mg.L^{-1} . As normas da Ospar estipulam que o limite máximo mensal para o descarte de AP é de 30 mg.L^{-1} de TOG (Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2007; Environmental Protection Agency, 1996; Ospar Commission, 2015). Porém, o teor de sal também é um parâmetro importante, principalmente em atividades terrestres, pois se a água for reinjetada com altas concentrações de sal, pode causar danos operacionais (Jiménez *et al.*, 2018).

Quanto à disposição final da AP, há algumas possibilidades, mas a opção mais adequada depende individualmente de cada caso, pois se leva em consideração a composição química da água, o local da produção e

avaliam-se custos, infraestrutura e equipamentos disponíveis. Os destinos mais comuns da AP são o descarte e a reinjeção (Tawalbeh *et al.*, 2018).

Diferentes tratamentos estão sendo estudados para reduzir o TOG e a salinidade da água produzida, tais como tratamentos físicos, biológicos, químicos ou com membranas (Yu; Han; He, 2017; Jain *et al.*, 2017; Huang; Ras; Tian, 2018).

Em relação aos tratamentos físicos, os mais comuns são: hidrociclones, flotação por ar induzido (FAI) e flotação por gás dissolvido (FGD). Os hidrociclones possuem estrutura simples, são compactos e possuem baixo custo de manutenção. No entanto, existem algumas desvantagens em usar este método, como a possibilidade de incrustação e entupimento; não ser adequado para óleo pesado e emulsão estável, e requerer entradas pressurizadas. O tratamento com FAI é compacto se comparado aos tanques de sedimentação por gravidade. A adesão de partículas finas, como sólidos em suspensão e óleo, às bolhas de ar, forma aglomerados mais leves que podem ser facilmente flutuados e removidos da superfície. No entanto, a geração de lodo desse tratamento também deve ser considerada, pois implica em um custo operacional significativo. Outro tratamento de flotação é o FGD, que apresenta bons resultados, mas requer um sistema de saturação com alto custo (Jank *et al.*, 2017; Jiménez *et al.*, 2018; Saththasivam; Loganathan; Sarp, 2016).

Os tratamentos biológicos são usados para remover compostos biodegradáveis da AP por meio do crescimento de microrganismos. Existem dois tipos de tratamentos biológicos, o de crescimento suspenso e o de crescimento anexado. O processo de crescimento suspenso mais utilizado é denominado lodo ativado, que é responsável pela remoção de poluentes, como carbono orgânico, nitrogênio e fósforo, por exemplo. Esse método depende dos microrganismos e do contato dos mesmos com os suprimentos de oxigênio dissolvido. Nos processos de crescimento anexado, os microrganismos são ligados a um meio que serve como superfície na qual a biomassa é cultivada, chamado de biofilme. Embora os tratamentos biológicos apresentem bons resultados, eles apresentam algumas limitações, pois a combinação de água, óleo e sal pode afetar o metabolismo dos microrganismos e levar à desidratação celular. Além disso, conforme

a água entra e sai do reator, ocorrem mudanças repentinas de volume, que podem afetar seriamente o equilíbrio biológico do reator (Freedman *et al.*, 2017; Gernaey; Sin, 2013; Saththasivam; Loganathan; Sarp, 2016).

Os tratamentos com membranas possuem tecnologia que oferece uma separação eficiente e eficaz para a AP. Pode ser utilizada para fins de reinjeção da AP em reservatório com características mais restritivas. Os tipos mais comuns de membranas utilizadas no tratamento da AP são microfiltração (MF), nanofiltração (NF), osmose reversa (OR) e ultrafiltração (UF). O tratamento por membrana utiliza equipamentos que possibilitam o uso, têm alta robustez e facilidade de dimensionamento. No entanto, as membranas estão sujeitas ao entupimento de óleos e graxas e conteúdos biológicos. Além disso, as membranas poliméricas, muito comuns nesse tipo de tratamento, são sensíveis à temperatura, com degradação do material da membrana em temperaturas acima de 50 °C (Fakhru'l-Razi *et al.*, 2009; Kusworo *et al.*, 2018; Jiménez *et al.*, 2018; Saththasivam; Loganathan; Sarp, 2016).

Os tratamentos químicos adicionam produtos para tratar a AP. Dentre os tratamentos químicos, pode-se citar a demulsificação e a microemulsão. O tratamento com demulsificantes consiste na adição de um tensoativo a AP. Este método atinge excelentes resultados para a redução de TOG, mas apresenta alto custo. As microemulsões têm um excelente desempenho na separação de fases, pois reduzem a tensão da interface entre a água e o óleo e promovem uma área de transferência interfacial entre as fases, permitindo a extração da fase que se dispersa, no caso, o óleo. Microemulsões foram estudadas pela primeira vez por Hoar e Schulman (1943) e podem ser definidas como sistemas dispersos, translúcidos, termodinamicamente estáveis, formadas por dois líquidos imiscíveis, um polar e outro apolar, na presença de tensoativo, e às vezes, na presença de cotensoativo (Adeyanju; Oyekunle, 2017; Bera; Belhaj, 2016; Guo *et al.*, 2019; Hoar; Schulman, 1943; Jiménez *et al.*, 2018).

Existem poucos estudos na literatura explorando o uso de microemulsões no tratamento de AP, alguns exemplos são os trabalhos de Castro Dantas e demais autores (2003, 2018), que estudaram a extração de metais pesados da água produzida, e o de Silva e demais autores (2018), que estudaram a

remoção de TOG da AP. A microemulsão de Silva e demais autores (2018) foi composta por AP como fase aquosa, querosene como fase oleosa, álcool isoamílico como cotensoativo e Dissolvan® ou Lipesa® como tensoativo, utilizando razão C/T (Cotensoativo/Tensoativo) = 9, tempo de 25 min, temperaturas de 70–120 °C e uma região de Winsor II. Como pode ser observado, altas temperaturas foram aplicadas, e os autores não investigaram o efeito da temperatura, tempo e porcentagem da microemulsão, bem como as interações desses fatores. No entanto, baixas temperaturas, próximas a temperatura ambiente, também podem proporcionar uma boa remoção de TOG da AP a um custo menor, como nos trabalhos de Castro Dantas e demais autores (2003, 2018). Além disso, sabe-se que as variáveis do tratamento não atuam isoladamente na redução do TOG, isto é, uma influência a outra.

Este estudo propôs o tratamento de água produzida sintética e real (da Bacia do Recôncavo Baiano, Brasil) utilizando microemulsão para reduzir o teor de óleos e graxas e também a salinidade, por meio de um planejamento experimental fatorial completo. Geralmente, a metodologia de superfície de resposta (MSR) é usada para avaliar a influência de vários fatores (variáveis independentes) em um grupo de respostas (variáveis dependentes). Além disso, as interações desses fatores são tão importantes quanto os próprios fatores, pois quando são significativas, elas se sobrepõem aos efeitos individuais, agindo em conjunto para afetar as respostas (Simonelli *et al.*, 2019). Assim, neste trabalho, um planejamento fatorial completo foi utilizado para investigar a influência do tempo, da temperatura e da porcentagem de microemulsão na redução das variáveis de resposta (TOG e salinidade). Os resultados experimentais foram modelados por regressão múltipla para obter um modelo matemático que expresse cada variável resposta em função das variáveis independentes.

METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentados os procedimentos experimentais realizados no decorrer deste trabalho. São eles: preparação da água produzida sintética, determinação do teor de óleo e graxa, determinação da salinidade,

construção dos diagramas de fases pseudoternários, seleção do ponto para aplicação no tratamento, tratamento da água produzida sintética, seleção das condições do tratamento da água produzida real.

Preparação de água produzida sintética

Para a preparação da água produzida sintética (APS) utilizou-se o petróleo bruto do Campo de Tangará (Ponto de fluidez de 24 °C, grau API de 12,78, densidade relativa de 0,9807 e viscosidade de 1298,5 cP a 25°C), proveniente da Bacia do Recôncavo Baiano, pois este encontrava-se fluido em temperatura ambiente. A metodologia utilizada para o preparo foi adaptada de Costa e demais autores (2013). Inicialmente, pesou-se cerca de 1 g de petróleo bruto e 2,5056 g de NaCl (Dinâmica, 99%) em um béquer de 1000 mL e adicionou-se 500 mL de água destilada. O béquer foi levado para um agitador mecânico da marca Tecnal, modelo TE-139, na velocidade de 2600 rpm por 120 minutos para solubilizar o óleo na água. Sabendo-se que haveria muitas perdas do óleo no béquer, a quantidade de óleo colocada na preparação da APS foi muito maior do que o TOG desejado, na faixa de 2 a 565 mg/L, citada por Piemonte e demais autores (2015) como valores encontrados em águas produzidas. No total foram preparados 5 L da APS.

Determinação do teor de óleo e graxa

A determinação do TOG da AP foi realizada antes e depois da aplicação do tratamento com a microemulsão, utilizando um espectrofotômetro de UV-visível de marca Biospectro, modelo SP-220. O procedimento experimental utilizado foi adaptado de Costa e demais autores (2013), consistindo em duas etapas; a primeira é a construção da curva de calibração utilizando hexano como solvente, e a segunda é a extração do óleo da água produzida para posterior leitura da absorbância utilizando hexano como fase solvente.

Para a preparação da curva de calibração, foram escolhidas dez concentrações de óleo conhecidas. A primeira sendo a solução estoque de 420 mg.L⁻¹, e as demais conhecidas como soluções-padrão foram feitas a

partir de diluições. Após o preparo, as soluções foram analisadas, uma a uma, em espectrofotômetro de UV-vis, no comprimento de onda de 244 nm, e realizada a leitura da absorvância correspondente a cada solução. Com os resultados da absorvância, foi traçado um gráfico (concentração x absorvância), gerando a curva de calibração.

Determinação da salinidade

A salinidade pode ser calculada a partir da condutividade (Bagley; Amacher; Poe, 1997). Para a determinação da condutividade utilizou-se o condutivímetro da marca LAB1000, modelo mCA-150, previamente calibrado. A análise foi realizada em triplicata. A condutividade foi expressa na unidade mS/cm. A partir do resultado da condutividade calcula-se o valor da salinidade da água, em mg/L, através da Equação 1.

$$S = \frac{C \text{ (mS/cm)}}{0,0017} \quad (1)$$

Construção de diagramas de fases pseudoternários

Para a obtenção das regiões de formação de sistemas microemulsionados neste trabalho, foram realizados testes com misturas utilizando óleo de pinho como fase apolar, tensoativo comercial L1905B da empresa Lipesa, 2-butanol como cotensoativo, água destilada como fase aquosa e razão C/T igual a 10. Para a construção do diagrama foi utilizada a metodologia de Ferreira e demais autores (2018), na qual foi fixada a massa da mistura C/T e óleo, e titulou-se com água destilada. Inicialmente, partiu-se do ponto com 0% óleo e 100% C/T, variando-se de 10 em 10%.

Seleção do ponto para aplicação no tratamento

Para selecionar o melhor ponto do diagrama a ser aplicado nos experimentos, escolheu-se 5 pontos que cobrissem a área da região de microemulsão que, após tratamento da água sintética com as condições

fixas de temperatura, porcentagem de microemulsão e tempo de contato (25°C, 10% de microemulsão e 30 minutos), obtivessem maior porcentagem de redução de TOG e salinidade simultaneamente. Nesta etapa, utilizou-se APS com TOG inicial e a salinidade inicial de 74,77 mg.L⁻¹ e 4.752,94 mg.L⁻¹, respectivamente.

Tratamento da água produzida sintética

O tratamento da APS foi avaliado por meio de um planejamento experimental. Inicialmente, elaborou-se uma matriz de planejamento experimental do tipo fatorial completo com combinações para três variáveis: tempo de contato (minutos), temperatura (°C) e porcentagem de microemulsão (%), com repetição do ponto central.

A matriz de planejamento experimental tem como variáveis respostas a redução do TOG e a redução da salinidade. As faixas de tempo de contato, temperatura e porcentagem de microemulsão foram escolhidas aleatoriamente devido ao ineditismo desse trabalho, quando realizado. Procurou-se optar por pequenos intervalos de tempo (30 a 90 min), temperaturas próximas à ambiente (25 a 45 °C) e percentuais de microemulsão de baixos a médios (10 a 50%), visando minimizar os custos operacionais em grandes escalas. Para a aplicação do planejamento experimental foi utilizada uma APS com valores iniciais de TOG e de salinidade de 71,44 mg/L e 5023,53 mg/L, respectivamente.

Os valores experimentais obtidos para a redução do TOG e para a redução da salinidade foram analisados estatisticamente através de regressão múltipla e utilizando a metodologia de superfície de resposta (MSR). Com a análise estatística pode-se verificar os fatores que afetam as respostas de forma linear e suas interações, observando quais fatores obtiveram um p-valor menor que 0,05, para obter o nível de confiança de 95%. Em seguida, realizou-se um teste estatístico chamado de análise de variância (Anova). Na Anova se F calculado for maior que F tabelado, pode-se afirmar que o modelo matemático obtido na regressão múltipla é estatisticamente significativo.

Para aplicar o tratamento, calculou-se a quantidade de microemulsão e APS usados para cada ensaio, obedecendo principalmente a necessidade de se obter 140 mL da água ao fim de cada experimento, para determinar o seu TOG. Como as formulações das microemulsões são feitas pela massa e não pelo volume, adotou-se a quantidade de 160 g de APS a ser usada em todos os ensaios, independentemente da porcentagem de microemulsão utilizada no planejamento, variando-se apenas as quantidades de microemulsão que foram aplicadas em cada amostra de água.

Depois de medidas as massas, os componentes das microemulsões foram homogeneizados com o auxílio de um agitador magnético da marca Nova Instruments, modelo NI1102 e barra magnética. Em seguida, a água produzida sintética foi transferida para um Erlenmeyer de 500 mL, o qual foi colocado dentro de um banho ultratermostático da marca Solab, modelo SL152. Sob a temperatura definida para cada ensaio, aguardou-se cerca de 30 minutos para a água atingir a temperatura do banho e adicionou-se a microemulsão. Agitou-se o Erlenmeyer manualmente por 1 minuto, com o intuito de que a microemulsão entrasse em contato com toda a água, e deixou-se em repouso, até atingir o tempo definido para cada ensaio. Em seguida, a mistura foi levada para um funil de decantação. Foi aguardado 1 minuto para haver a separação da água produzida sintética e da microemulsão, recuperando a água que fica na parte inferior do funil.

Seleção das condições do tratamento da água produzida real

O petróleo presente na água produzida real (APR) é proveniente da Bacia do Recôncavo Baiano, do Campo de Mata de São João, com ponto de fluidez de 36 °C, grau API de 35,09, densidade relativa de 0,8494 e viscosidade de 941 cP a 25 °C. Para determinar quais as melhores condições (valores das variáveis independentes) que foram aplicadas no tratamento da APR, analisou-se os resultados da metodologia de superfície de resposta para TOG e salinidade. O tratamento da APR foi realizado seguindo o mesmo procedimento da APS.

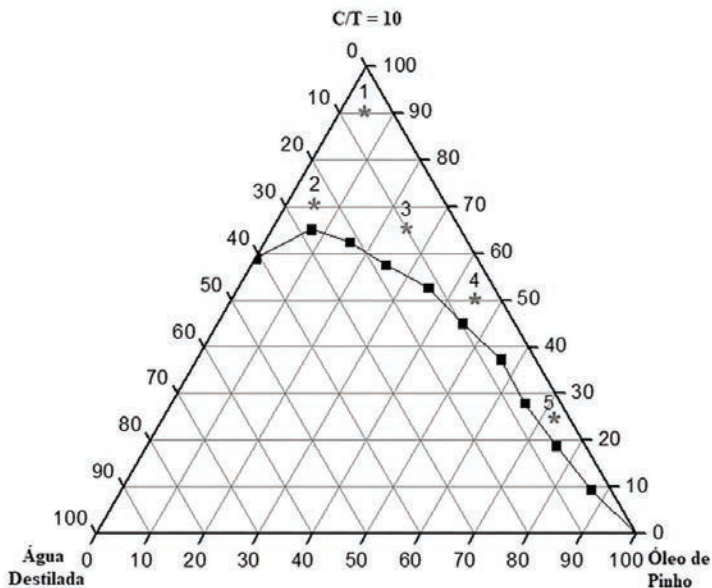
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados os resultados experimentais e discussões, de acordo com as metodologias listadas na seção anterior.

Seleção do ponto para aplicação no tratamento

O Gráfico 1 mostra o diagrama pseudoternário obtido para a mistura de água destilada (fase aquosa), óleo de pinho (fase orgânica), 2-butanol (cotensoativo) e L1905B (tensoativo). Além disso, mostra cinco composições escolhidas para estudar a região de Winsor IV na redução de TOG e salinidade na água produzida.

Gráfico 1 - Distribuição de pontos avaliados na seleção do ponto para aplicação nos experimentos do diagrama de fase C/T = 10, óleo de pinho, tensoativo comercial L1905B, 2-butanol e água destilada



Fonte: elaborado pelos autores.

Para selecionar um ponto do diagrama, foi utilizada uma APS com os valores iniciais do TOG e da salinidade de 74,77 mg/L e de 4.752,94

mg/L, respectivamente. A preparação dessa água sintética foi descrita na seção “Preparação de água sintética produzida” deste trabalho. A Tabela 1 apresenta os valores das porcentagens de redução do TOG e da salinidade da APS e o desvio padrão em cada ponto analisado após a realização dos experimentos.

Tabela 1 - Porcentagens de redução do TOG e da salinidade na seleção do ponto do diagrama

PONTO	TOG		SALINIDADE	
	REDUÇÃO (%)	DESVIO PADRÃO	REDUÇÃO (%)	DESVIO PADRÃO
1°	32,68	± 1,49	33,00	± 0,43
2°	16,34	± 2,27	28,84	± 0,12
3°	36,15	± 0,86	23,64	± 0,00
4°	63,89	± 1,49	19,31	± 0,00
5°	64,88	± 0,86	10,68	± 0,47

Fonte: elaborada pelos autores.

Como o critério de seleção do ponto consiste primeiro na maior porcentagem de redução do TOG e segundo na maior redução da salinidade, pode-se observar que os pontos 4 e 5 apresentam uma maior redução no TOG que os demais. Porém, considerando-se o desvio padrão nesses pontos, estes praticamente igualam-se na redução do TOG, levando o critério de escolha para a porcentagem de redução da salinidade nesses dois pontos. Como o ponto 4 tem uma redução da salinidade consideravelmente maior que o ponto 5, o ponto 4 foi escolhido para aplicação nos experimentos realizados nesse trabalho, tendo uma composição de 50% C/T, 45% óleo e 5% água, do diagrama representado no Gráfico 1.

Planejamento experimental do tratamento da água produzida sintética

O planejamento fatorial completo foi aplicado como descrito no tratamento da água produzida sintética. Os valores experimentais obtidos

para a redução do TOG e salinidade foram analisados estatisticamente no *software* Statistica®, versão 7, através de regressão múltipla.

Análise estatística para redução do teor de óleos e graxas

Na Tabela 2, são apresentados os resultados experimentais obtidos após o tratamento da APS para a redução do TOG em cada ensaio.

Tabela 2 - Resultados para variável resposta: redução do teor de óleos e graxas (TOG)

ENSAIO	VARIÁVEIS INDEPENDENTES						VARIÁVEL RESPOSTA	
	CODIFICADAS			REAIS			TOG	
	X1	X2	X3	t (min)	T (°C)	M (%)	REAL (mg/L)	REDUÇÃO (%)
1	-1	-1	-1	30	25	10	15,89	77,76
2	1	-1	-1	90	25	10	17,00	76,21
3	-1	1	-1	30	45	10	2,56	96,42
4	1	1	-1	90	45	10	8,11	88,65
5	-1	-1	1	30	25	50	12,56	82,43
6	1	-1	1	90	25	50	8,11	88,65
7	-1	1	1	30	45	50	2,56	96,42
8	1	1	1	90	45	50	1,44	97,98
9	0	0	0	60	35	30	21,44	69,98
10	0	0	0	60	35	30	20,33	71,54
11	0	0	0	60	35	30	21,44	69,98

Legenda: X1 e t = tempo; X2 e T = temperatura; X3 e M = porcentagem de microemulsão; REAL= Valores reais do TOG.

Fonte: elaborada pelos autores.

Os valores de redução do TOG variaram de 69,98% a 97,98%. Assim, as diferentes condições de aplicação da microemulsão mostraram-se eficazes na redução do TOG em relação à quantidade máxima para disposição no mar, estabelecidas pelos órgãos ambientais CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2007), Agência de Proteção Ambiental

dos EUA (Environmental Protection Agency, 1996) e Convenção para a Proteção e Conservação do Atlântico Nordeste (Ospar Commission, 2015).

A redução do TOG da APS tratada com a microemulsão estudada neste trabalho apresentou melhores resultados quando comparada com a literatura. Queiros e demais autores (2006) obtiveram redução de 95% do TOG utilizando adsorção com colunas de leito fixo empacotadas com resinas poliméricas. Shpiner, Liu e Stuckey (2009) obtiveram redução de 82% do TOG utilizando tanques de estabilização. Enquanto isso, Cha e demais autores (2010) obtiveram redução de 83,34% utilizando filtros de areia e ozonização. A Tabela 3 mostra os efeitos das variáveis influentes na redução do TOG.

Tabela 3 - Efeitos das variáveis influentes na redução do TOG

FATORES	EFEITOS	LIMITE INF.	LIMITE SUP.	P-VALOR
Tempo	-0,389	-13,56	12,783	0,4602
Temperatura	13,608	0,4366	26,78	0,0234
Microemulsão	6,6096	-6,562	19,781	0,0905
Tempo x Temperatura	-2,722	-15,89	10,45	0,2539
Tempo x Microemulsão	4,2768	-8,895	17,448	0,1653
Temperatura x Microemulsão	-1,944	-15,12	11,227	0,3136

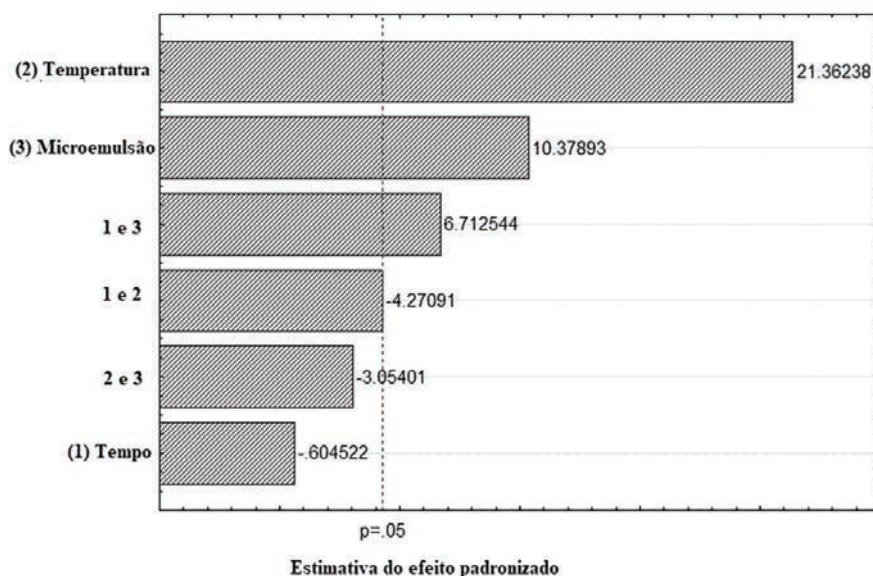
Fonte: elaborada pelos autores.

De acordo com os resultados da Tabela 3, os fatores que foram estatisticamente significantes foram a temperatura e a interação entre tempo e porcentagem de microemulsão, ambas com p-valor < 0,05, então pode-se afirmar que o aumento na temperatura do nível baixo para o alto (25–45 °C) favorece a redução do TOG em 13,61%. Além disso, encontramos uma interação positiva entre o tempo de contato e a porcentagem de microemulsão. Portanto, independentemente da temperatura, a redução na TOG aumentou quando o tempo de contato e a porcentagem de microemulsão foram mantidos em seus níveis mais altos (90 min e 50%) ou mais baixos (30 min e

10%). Ao contrário, a redução do TOG diminui quando pelo menos uma dessas variáveis está no nível baixo (30 min ou 10%) e a outra no nível alto (90 min ou 50%). Já os efeitos do tempo, porcentagem da microemulsão, a interação do tempo e da temperatura e a interação da temperatura e da porcentagem de microemulsão não foram estatisticamente significantes, pois os valores do p-valor foram superiores a 0,05.

A importância dos fatores para redução do TOG está em ordem hierárquica no gráfico de Pareto para a redução TOG (Gráfico 2).

Gráfico 2 - Gráfico Pareto da redução do TOG



Fonte: elaborado pelos autores.

De acordo com a Figura 2, a temperatura foi o fator mais influente na redução do TOG. O segundo fator mais influente na redução do TOG é a porcentagem da microemulsão. Neste caso, a metodologia de superfície de resposta não foi utilizada para a análise da redução de TOG, pois não foi possível obter um modelo de primeira ordem estatisticamente significante.

Análise estatística para redução da salinidade

Na Tabela 4, são apresentados os resultados experimentais obtidos após o tratamento da APS para a redução da salinidade em cada ensaio.

Tabela 4 – Resultados para variável resposta: redução da salinidade

ENSAIO	VARIÁVEIS INDEPENDENTES						VARIÁVEL RESPOSTA	
	CODIFICADAS			REAIS			SALINIDADE	
	X1	X2	X3	t (min)	T (°C)	M (%)	REAL (mg/L)	REDUÇÃO (%)
1	-1	-1	-1	30	25	10	4.064,71	19,09
2	1	-1	-1	90	25	10	4.082,35	18,74
3	-1	1	-1	30	45	10	3.847,06	23,42
4	1	1	-1	90	45	10	3.882,35	22,72
5	-1	-1	1	30	25	50	3.282,35	34,66
6	1	-1	1	90	25	50	3.317,65	33,96
7	-1	1	1	30	45	50	3.564,71	29,04
8	1	1	1	90	45	50	3.582,35	28,69
9	0	0	0	60	35	30	3.488,24	30,56
10	0	0	0	60	35	30	3.529,41	29,74
11	0	0	0	60	35	30	3.470,59	30,91

Legenda: X1 e t = tempo; X2 e T = temperatura; X3 e M = porcentagem de microemulsão; REAL= Valores reais da salinidade.

Fonte: elaborada pelos autores.

Os valores da redução da salinidade variaram de 18,74 a 34,66%. E os valores reais variaram de 3.282,35 a 4.082,35 mg/L. A redução da salinidade da APS tratada com a microemulsão estudada neste trabalho apresentou melhores resultados quando comparada com o trabalho de Shahrudin e demais autores (2015). Os autores pesquisaram a des-salinização da APS usando bentonita como tratamento prévio e separação com membranas poliméricas como tratamento principal, com o intuito de adsorver sólidos dissolvidos totais (SDT), obtendo resultado de redução de salinidade de 17,15%.

Tabela 5 – Efeitos das variáveis influentes na redução da salinidade

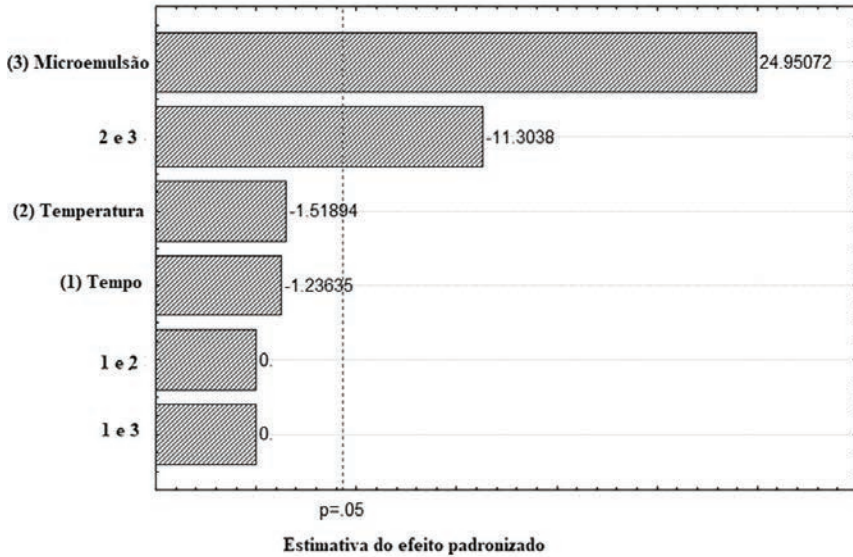
FATORES	EFEITOS	LIMITE INF.	LIMITE SUP.	P-VALOR
Tempo	-0.56	-1.76	0.64	0.23591
Temperatura	-0.65	-1.85	0.55	0.18474
Microemulsão	11.22	10.01	12.42	0.00008
Tempo x Temperatura	0.00	-1.20	1.20	1.00000
Tempo x Microemulsão	0.00	-1.20	1.20	1.00000
Temperatura x Microemulsão	-5.08	-6.28	-3.87	0.00090

Fonte: elaborada pelos autores.

A Tabela 5 mostra que os fatores estatisticamente significantes na redução da salinidade foram a porcentagem de microemulsão e a interação da temperatura e porcentagem de microemulsão, pois foram os únicos que apresentaram p-valor inferior a 0,05. Logo, pode-se afirmar que o aumento da quantidade de microemulsão (10–50%) aumentou a redução da salinidade (+11,22%). No entanto, a interação entre a temperatura e a porcentagem de microemulsão apresentaram efeito de interação negativo (-5,08). Isso significa que a redução da salinidade aumenta se uma dessas variáveis for mantida em nível alto (45 °C ou 50%) enquanto a outra for mantida em nível baixo (25 °C ou 10%). Os efeitos do tempo, temperatura, da interação entre tempo e temperatura, e interação entre tempo e porcentagem microemulsão não foram estatisticamente significantes (p-valor>0,05).

A importância dos fatores para redução do TOG está em ordem hierárquica no gráfico de Pareto para a redução da salinidade (Gráfico 3).

Gráfico 3 – Gráfico Pareto da redução da salinidade



Fonte: elaborado pelos autores.

O percentual de microemulsão é o fator que mais influencia na redução da salinidade, seguido pela interação dos fatores temperatura e percentual de microemulsão (Gráfico 3).

A Equação 2 representa o modelo matemático ($R^2 = 87,36\%$) obtido em termos das variáveis independentes codificadas que foram estatisticamente significantes na redução da salinidade. O resultado do coeficiente de determinação para o modelo, de 0,8736, indica que 87,36% da variação da redução da salinidade pode ser explicada pelo modelo.

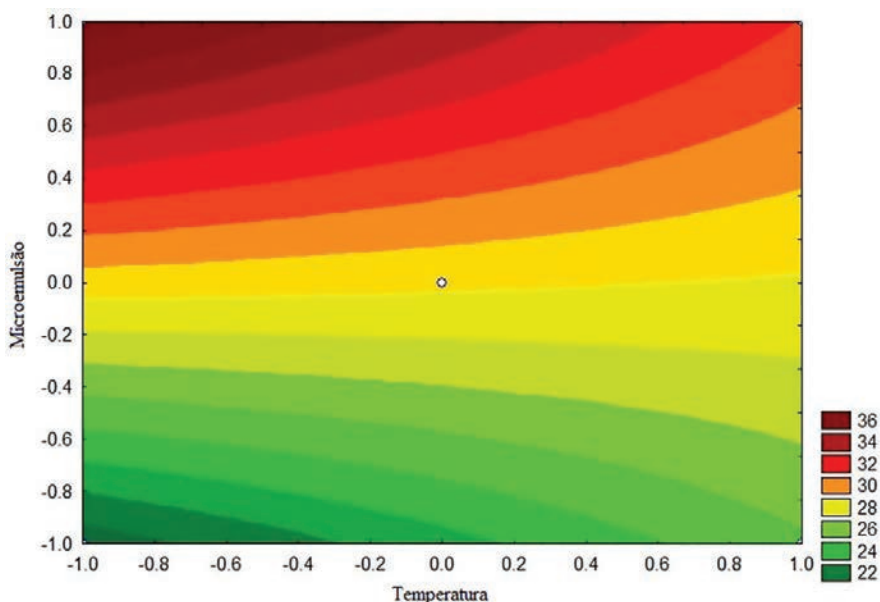
$$RS (\%) = 27,4 + 10,6 \cdot M - 4,8 \cdot M \cdot T \quad (2)$$

Em que RS é a redução da salinidade (%), M é a porcentagem de microemulsão e T é a temperatura, ambas as variáveis codificadas.

Como o modelo obtido por regressão é estatisticamente significativo, as curvas de níveis podem ser traçadas. Analisando a Gráfico 4, pode-se afirmar que baixas temperaturas, 25 °C a 35 °C (-1,0 até 0,0), e baixos

percentuais da microemulsão, 10% a 20% (-1,0 até -0,4) resultam em reduções de salinidade mais baixas. As maiores reduções de salinidade são obtidas quando a porcentagem da microemulsão está na faixa de 40 a 50% (0,4 a 1,0) e a temperatura na faixa de 25 °C a 35 °C (-1,0 a 0,0). Para a faixa de 20% a 40% (-0,4 a 0,4) da microemulsão, a temperatura não apresentou influência na redução da salinidade.

Gráfico 4 - Curvas de níveis da redução da salinidade



Fonte: elaborado pelos autores.

Tratamento de água produzida real

Para selecionar as condições utilizadas no tratamento da APR, primeiramente, avaliou-se o planejamento experimental do tratamento da APS. Observou-se que as condições utilizadas no teste com a redução mais significativa do TOG, de 97,98%, foram: 90 min, 45 °C e 50% de microemulsão. As condições do teste de maior redução de salinidade, 33,96%, foram: 30 min, 25 °C e 50% de microemulsão. Após essas avaliações, pode-se

observar que a única condição semelhante para as duas variáveis de resposta (TOG e salinidade) foi o percentual de microemulsão.

Ao analisar as curvas de níveis (Gráfico 4) da salinidade e os efeitos do TOG (Tabela 3) do planejamento do tratamento da APS, pode-se concluir que a variável tempo de contato não influenciou estatisticamente na redução do TOG e da salinidade. Portanto, o menor tempo de contato pode ser usado. Como a maior temperatura de redução do TOG foi de 45 °C, e a redução de salinidade mais significativa foi de 25 °C, decidiu-se usar a temperatura média (35 °C) para atender a ambas as respostas. Portanto, foram estabelecidas as seguintes condições para o tratamento da APR: 30 min, 35 °C e 50% de microemulsão. A Tabela 6 mostra o TOG, a salinidade e o desvio padrão para a água produzida real antes do tratamento e os valores, incluindo percentagens de redução, para a água produzida real tratada (APRT).

Tabela 6 – Tratamento da água produzida real

ENSAIO	TOG (mg/L)	DESVIO PADRÃO	REDUÇÃO TOG (%)	SALINIDADE (mg/L)	DESVIO PADRÃO	REDUÇÃO SALINIDADE (%)
APR	146,56	± 5,09	**	35.090,20	± 197,24	**
APRT	20,18	± 3,33	86,23	30.927,45	± 129,59	11,86

Legenda: APR = Água produzida real antes do tratamento; APRT = Água produzida real tratada;

** = Não há valores de redução para a água antes do tratamento.

Fonte: elaborada pelos autores.

Como pode-se observar na Tabela 6, a redução do TOG foi bem significativa, atingindo uma porcentagem de redução de 86,23%, com TOG final de 20,18 mg.L⁻¹, que está dentro do valor máximo para descarte no mar estabelecido pela agência reguladora brasileira (Conama), pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e pela Convenção para a Proteção e Conservação do Atlântico Norte (Comissão Ospar) (Conselho

Nacional do Meio Ambiente, 2007; Environmental Protection Agency, 1996; Ospar Commission, 2015).

Os valores de redução da salinidade variaram de 35.090,20 mg.L⁻¹ para 30.927,45 mg.L⁻¹, atingindo um percentual de redução de 11,86%. Portanto, é possível afirmar que além dos valores significativos obtidos para a redução do TOG, adicionalmente, foi possível reduzir a salinidade. Pode-se concluir que a APRT pode ser descartada no mar, pois está dentro do limite máximo de salinidade da água do mar, que geralmente é de 35.000 mg.L⁻¹.

CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo o tratamento de água produzida sintética e real (da Bacia do Recôncavo Baiano, Brasil) utilizando microemulsão para reduzir o TOG e a salinidade, por meio de um planejamento experimental fatorial completo. Através dos resultados foi possível concluir que:

- além de reduzir o TOG, as microemulsões podem reduzir a salinidade;
- existem efeitos de interações significativas entre as variáveis de tratamento da água produzida. No caso do TOG, o tempo e a porcentagem de microemulsão interagem. Por sua vez, a salinidade é afetada pelo efeito da interação entre temperatura e quantidade de microemulsão;
- a condição favorável para redução de TOG e salinidade é de 35 °C, 30 min e 50% de microemulsão;
- o uso da microemulsão no tratamento de água produzida sintética e real nos permite obter TOG dentro dos limites das normas US EPA, Ospar e Conama para descarte no mar. As reduções de salinidade também são adequadas para esse propósito.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento brasileiras Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (Fapesb), ao Programa de Recursos

Humanos em Petróleo e Meio Ambiente da UFBA, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (Capes) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio e suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- ADEYANJU, O. A.; OYEKUNLE, L. O. Optimum demulsifier formulations for Nigerian crude oil-water emulsions. *Egyptian Journal of Petroleum*, [Cairo], v. 27, n. 4, p. 657-662, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062117302143>. Acesso em: 5 abr. 2021.
- ATALLAH, C.; TREMBLAY, A. Y.; MORTAZAVI, S. Silane surface modified ceramic membranes for the treatment and recycling of SAGD produced water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s. l.], v. 157, p. 349-358, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410517305685>. Acesso em: 6 abr. 2021.
- BAGLEY, C. V.; AMACHER, J. K.; POE, K. F. Analysis of water quality for livestock. *Animal Health Fact Sheet*, Logan, v. 204, p. 214-223, 1997. Disponível em: https://digitalcommons.usu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1105&context=extension_histall. Acesso em: 21 maio 2021.
- BAYATI, F.; SHAYEGAN, J.; NOORJAHAN, A. Treatment of oilfield produced water by dissolved air precipitation/solvent sublation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s. l.], v. 80, n. 1, p. 26-31, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410511002294>. Acesso em: 16 maio 2021.
- BERA, A.; BELHAJ, H. Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery-A state-of-the-art review. *Journal of Molecular Liquids*, [Netherlands], v. 224-A, p. 177-188, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216316610#!>. Acesso em: 26 maio 2021.
- CASTRO DANTAS, T. N. de *et al.* Heavy metals extraction by microemulsions. *Water Research*, [London], v. 37, n. 11, p. 2709-2717, 2003. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/45123/1/HeavyMetalsExtractionByMicroemulsions_BARROSNETO_2003.pdf. Acesso em: 8 abr. 2021.

CASTRO DANTAS, T. N. de *et al.* Produced water treatment by microemulsions: one-step process for simultaneous removal of metals. *Desalination and Water Treatment*, [Hopkinton], v. 111, p. 329-337, 2018.

CHA, Z. *et al.* Removal of oil and oil sheen from produced water by pressure-assisted ozonation and sand filtration. *Chemosphere*, [United Kingdom], v. 78, n. 5, p. 583-590, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653509012776>. Acesso em: 10 abr. 2021.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 392, de 08 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, ano 144, n. 153, p. 72-73, 9 ago. 2007. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=09/08/2007&jornal=1&pagina=72&totalArquivos=96>. Acesso em: 8 abr. 2021.

COSTA, J. A. *et al.* Determination of oil-in-water using nanoemulsions as solvents and UV visible and total organic carbon detection methods. *Talanta*, [Netherlands], v. 107, p. 304-311, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914013000507>. Acesso em: 5 abr. 2021.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *Development document for final effluent limitations guidelines and standards for the coastal subcategory of the oil and gas extraction point source category*. Washington, D.C.: EPA, 1996. EPA Number: 821R96023. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/o_g_coastal_dd_1996.pdf. Acesso em: 27 maio 2021.

FAKHUR'L-RAZI, A. *et al.* Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, [Netherlands], v. 170, n. 2-3, p. 530-551, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940900778X>. Acesso em: 27 maio 2021

FERREIRA, G. F. D. *et al.* Novel glycerin-based microemulsion formulation for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s. l.], v. 167, p. 674-681, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410518303541>. Acesso em: 8 abr. 2021.

FREEDMAN, D. E. *et al.* Biologically active filtration for fracturing flowback and produced water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, [Netherlands], v. 18, p. 29-40, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714417301277>. Acesso em: 21 maio 2021.

- GERNAEY, K. V.; SIN, G. Wastewater treatment models. *In: EARTH systems and environmental sciences*. [S. l.]: Elsevier, 2013. (Reference Collection). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894718307095>. Acesso em: 3 abr. 2021.
- GUO, Y. *et al.* Efficient separation of V(V) and Cr(VI) in aqua by microemulsion extraction. *Separation and Purification Technology*, [s. l.], v. 238, p. 1-8, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586619339693>. Acesso em: 26 maio 2021.
- HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H., Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle. *Nature*, [s. l.], v. 152, p. 102-103, 1943. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/152102a0>. Acesso em: 10 abr. 2021.
- HUANG, H.; RAS, R. H. A.; TIAN, X. Antifouling membranes for oily wastewater treatment: Interplay between wetting and membrane fouling. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 36, n. 11, p. 90-109, 2018. Disponível em: <https://users.aalto.fi/~rras/publications/103.pdf>. Acesso em: 29 maio 2021.
- JAIN, P. *et al.* Bioelectrochemical approaches for removal of sulfate, hydrocarbon and salinity from produced water. *Chemosphere*, [United Kingdom], v. 166, p. 96-108, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653516312826>. Acesso em: 27 maio 2021.
- JANK, A. *et al.* Hydrocyclones for the separation of impurities in pretreated biowaste. *Waste Management*, [United Kingdom], v. 64, p. 12-19, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17301113>. Acesso em: 18 maio 2021.
- JIMÉNEZ, S. *et al.* State of the art of produced water treatment. *Chemosphere*, [United Kingdom], v. 192, p. 186-208, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517317241>. Acesso em: 16 maio 2021.
- KUSWORO, T. D. *et al.* Oilfield produced water treatment to clean water using integrated activated carbon-bentonite adsorbent and double stages membrane process. *Chemical Engineering Journal*, [Netherlands], v. 347, p. 462-471, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718307095>. Acesso em: 8 abr. 2021.
- OSPAR COMMISSION. *Report assessment of the discharges, spills and emissions to air on the norwegian continental shelf 2009-2013*. London: Ospar Commission, 2015. Disponível em: <https://www.ospar.org/documents?d=33828>. Acesso em: 21 maio 2021.

- PAIXÃO, M. V. G.; BALABAN, R. de C. Application of guar gum in brine clarification and oily water treatment. *Internacional Journal of Biological Macromolecules*, [Netherlands], v. 108, p. 119-126, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813017323279>. Acesso em: 29 maio 2021.
- PIEMONTE, V. *et al.* Membrane processes for the treatment of produced waters. *Chemical Engineering Transactions*, [Milano], v. 43, p. 2299-2304, 2015. Disponível em: <https://www.aidic.it/cet/15/43/384.pdf>. Acesso em: 20 maio 2021.
- QUEIROS, Y. G. C. *et al.* Oily water treatment using polymeric material: use, saturation and regeneration. *Polímeros*, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 224-229, 2006.
- SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, S. An overview of oil-water separation using gas flotation systems. *Chemosphere*, [United Kingdom], v. 144, p. 671-680, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515300874>. Acesso em: 22 maio 2021.
- SILVA, D. C. *et al.* Novel produced water treatment using microemulsion systems to remove oil contents. *Journal of Water Process Engineering*, [s. l.], v. 23, p. 45-49, 2018.
- SIMONELLI, G. *et al.* Multivariate study and optimization of biodiesel production using commercial surfactants. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, v. 25, n. 2, p. 183-192, 2019. Disponível em: <https://app.dimensions.ai/details/publication/pub.1107976110>. Acesso em: 5 maio 2021.
- SHAHRUDDIN, M. Z. *et al.* Desalination of produced water using bentonite as pre-treatment and membrane separation as main treatment. *Procedia: social and behavioral sciences*, [Oxford], v. 195, p. 2094-2100, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877042815037167>. Acesso em: 14 maio 2021.
- SHPINER, R.; LIU, G.; STUCKEY, D. C. Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials. *Bioresource Technology*, [United Kingdom], v. 100, n. 24, p. 6229-6235, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409008712>. Acesso em: 8 abr. 2021.
- TAWALBEH, M. *et al.* Membrane separation as a pre-treatment process for oily saline water. *Desalination*, [Netherlands], v. 447, p. 182-202, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916418311445>. Acesso em: 12 maio 2021.

YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, [Netherlands], v. 10, n. 2, p. 1913-1922, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213002207>. Acesso em: 8 abr. 2021.

CAPÍTULO 7

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM MATRIZES AMBIENTAIS

PROCEDIMENTOS, OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM ÁGUAS
SALINAS E SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS

JOIL JOSÉ CELINO
MARCIO DE JESUS SILVA
MILENA MARLIM CARIA DE SOUZA
SARAH ADRIANA ROCHA SOARES
INGRID DIAS FERNANDES SANTOS
LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS
ANTÔNIO FERNANDO DE SOUZA QUEIROZ
LEONARDO SENA GOMES TEIXEIRA

INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que utiliza um semicondutor fotoestável, de baixa toxicidade e baixo custo, como o dióxido de titânio, para gerar os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e provocar

alterações estruturais no poluente modificando, assim, sua reatividade, distribuição e tempo de residência no meio ambiente (Mishra *et al.*, 2017), A fotocatalise heterogênea é amplamente utilizada em sistemas aquosos, entretanto há poucos estudos com relação a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos - por exemplo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) - na superfície de solos e sedimentos, pois pode ser afetada por tais fatores: composição e tamanho das partículas, espessura da camada irradiada, intensidade da luz, quantidade de substâncias húmicas e teor de umidade (Marquès *et al.*, 2016; Silva *et al.* 2020),

Este trabalho visa avaliar e otimizar, pelo planejamento experimental, fatores influentes e divergentes na fotocatalise heterogênea de HPAs para ambientes aquosos salinos quanto a concentração do catalisador, tempo, salinidade e temperatura. Além disso, o delineamento experimental com a resposta múltipla (RM) avaliará condições experimentais simultâneas para a fotodegradação de HPAs em sedimento de manguezal contaminado com petróleo da bacia produtora Potiguar do Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção lança luz sobre os componentes fundamentais que sustentam a pesquisa. Ao detalhar os reagentes, instrumentos, procedimentos, o planejamento experimental, a quantificação, o estudo cinético e a análise estatística, garante-se transparência, reprodutibilidade e precisão dos processos experimentais.

Reagentes

Utilizaram-se os 16 HPAs prioritários da ACCUSTANDARD®; os solventes: Metanol (MeOH), Hexano e Diclorometano (DCM), P.A. (MERCK® Darmstadt, Alemanha); sílica gel (granulometria de 60 mesh, Merck, Darmstadt, Alemanha); sal da TROPIC MARIN® e sulfato de sódio da MERCK®. O catalisador dióxido de titânio (AEROXIDE P25) Degussa P-25,

com 80% de fase anatásio e 20 % de fase rutilo, área superficial de 50m² g⁻¹ foi doado pela EVONIK®.

Instrumentação

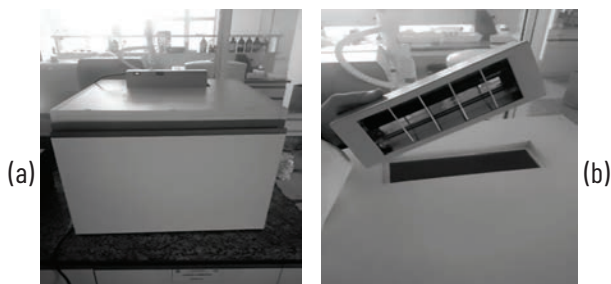
O instrumento fotorreator é um elemento-chave da pesquisa, pois permite aproveitar o poder da energia da luz para conduzir transformações químicas, oferecendo controle preciso e coleta de dados confiável.

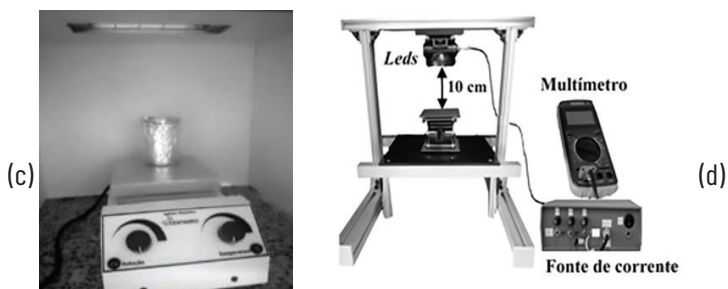
Fotoreator

Para a matriz aquosa salina, um fotorreator de 80x70x250 mm, 1200 g, em caixa de madeira fechada com uma chave seletora de voltagem (110/220 v) com lâmpadas UV-A e UV-C (Figura 1a) da Boitton Instrumentos®. A lâmpada UV-A com comprimento de onda de 365 nm e potência de 6 watts (Figura 1b), incidindo luz diretamente na amostra (Figura 1c).

Para a matriz do sedimento de manguezal, o reator (Silva *et al.*, 2020) é constituído por uma fonte de radiação ultravioleta composta de 13 ledes emitindo comprimento de onda de 365 nm. Essa fonte foi colocada dentro de uma caixa de madeira com dimensões de 80x53 cm revestida no seu interior com fórmica preta. Na parte externa do reator tem-se uma fonte de corrente para lede variando entre 0 a 60 mA conectada com a fonte de radiação e multímetro para a medição da corrente gerada (Figura 1d).

Figura 1 - (a) Caixa foto reatora fechada com lâmpada em funcionamento; (b) reator com lâmpadas UV-A e UV-C; (c) amostra aquosa no agitador magnético no interior da caixa, com a luz UV-A ligada; (d) representação esquemática do reator fotoquímico no processo da matriz do sedimento





Fonte: elaborada pelos autores.

Preparação de amostras

A preparação e análise de amostras ambientais de água salina e sedimentos é uma etapa vital da pesquisa, pois garante que as amostras reflitam com precisão as condições do ecossistema e fornece o material necessário para análises aprofundadas.

Água salina

Inicialmente fez-se uma diluição do padrão com os 16 HPAs prioritários, de concentração $2.000.000 \mu\text{g L}^{-1}$, retirando uma alíquota de $20 \mu\text{L}$, diluindo para $40.000 \mu\text{g L}^{-1}$ em metanol. As vidrarias foram lavadas com MeOH e DCM, enquanto as seringas com DCM.

Para o preparo de água salina utilizou-se o Tropic Marin® *Sea Salt* com valores de 30; 34; e 38, e respectivamente as quantidades de sal: 1,5g, 1,7g e 1,9g totalizando 8 amostras de salinidade 30, 8 amostras de 38 e 4 amostras de 34. As amostras foram preparadas misturando 50 mL de água MILI-Q às respectivas quantidades de sal, seguidos de 20 minutos de agitação com auxílio de uma bagueta magnética, para a completa dissolução dos sais. Para o teste de recuperação utilizou-se amostras de salinidade 38, representante da condição extrema. As salinidades das amostras foram acompanhadas por meio de um refratômetro.

Amostras de sedimento

A análise granulométrica do sedimento foi realizada no analisador de partículas com difração à laser (Cilas, modelo 1064, Orléans, França), seguindo metodologia da Empresa Brasileira de Agropecuária (Embrapa) (2011). O carbono orgânico total (COT) foi determinado através da metodologia da Embrapa (Donagema, 2011).

Em uma massa de 50 g de sedimento utilizou-se 150 mL de DCM por quatro horas no sistema Soxhlet para extrair a fração orgânica solúvel. Em seguida, este sedimento tratado foi armazenado em recipiente de vidro e utilizado durante os experimentos. Outra parte deste sedimento foi contaminada com 25 mL de uma solução padrão contendo os HPAs Acenaftileno (AcNf), Acenafteno (AcN), Antraceno (AN), Benzo(a)Antraceno (BaA), Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP), Dibenzo(ah)Antraceno (DahA), Benzo(ghi)Pirileno (BghiP), com concentração de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo a concentração final de HPAs no sedimento 0,25 mg kg^{-1} . Para a contaminação do sedimento utilizou-se petróleo bruto oriundo da Bacia do Potiguar, cedido pela empresa Petrobras S.A. Pesou-se aproximadamente 26 mg do petróleo numa placa de petri. Adicionou-se 2 mL de DCM. Em seguida, misturou-se 1 g do sedimento ao petróleo e aguardou-se a evaporação do solvente. Esse procedimento de contaminação foi executado para os experimentos de foto-oxidação na presença ou ausência do fotocatalisador.

Planejamento experimental

Para os experimentos com matriz aquosa salina se realizou um planejamento experimental fatorial 2^4 , para os seguintes fatores: salinidade, concentração de dióxido de titânio, temperatura e tempo com a quadruplicata no ponto central totalizando 20 experimentos (Tabela 1).

Tabela 1 – Variáveis experimentais utilizadas para a matriz aquosa salina

Parâmetros	Salinidade	Temperatura (°C)	Concentração do catalisador (g /L)	Tempo (min)
(-1)	30	20	0,1	30
0	34	24	0,2	75
(+1)	38	28	0,3	120

Fonte: elaborada pelos autores.

Os fatores investigados na matriz do sedimento de manguezal foram definidos a partir de testes preliminares no laboratório e avaliação da literatura disponível para amostras similares às deste estudo. Desse modo, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^2 , com triplicata no ponto central, totalizando sete experimentos. Os fatores independentes investigados foram a massa de catalisador e o tempo de fotodegradação dos HPAs em uma amostra do sedimento (Tabela 2).

Tabela 2 – Fatores e níveis utilizados para o planejamento fatorial 2^2 no estudo da fotodegradação de HPAs no sedimento de manguezal. Os valores -1, 0 e +1 representam os níveis codificados

Fatores	-1	0	+1
Massa de fotocatalisador (g)	0,2	0,5	0,8
Tempo de irradiação (horas)	10	12	14

Fonte: elaborada pelos autores.

Os experimentos foram realizados em placas de petri de vidro com dimensões de 60x15 mm. Utilizou-se 1 g do sedimento de manguezal umedecido com 2 mL de água deionizada do sistema Milli-Q® (Millipore Corporation), formando uma mistura com espessura bem fina.

Fotólise

No sedimento contaminado com petróleo ou com a solução padrão dos HPAs, os experimentos de fotólise foram realizados em placas de petri

de vidro. Utilizou-se 1 g de sedimento umedecido com 2 mL de água deionizada, formando uma espessura bem fina da mistura e irradiado por 12 horas. Os resultados foram comparados com os da fotocatalise heterogênea para avaliação da eficiência do fotocatalisador TiO_2 .

Extração

A extração de compostos aromáticos de águas salinas e sedimentos é um aspecto crucial da pesquisa, pois permite descobrir informações sobre a distribuição e composição de compostos aromáticos nesses ambientes distintos.

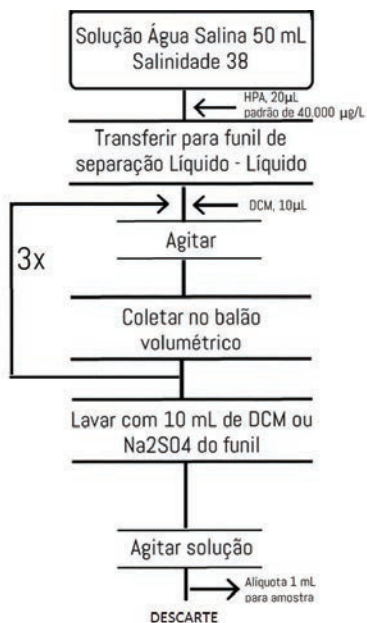
Extração Líquido-Líquido (ELL)

Para a água salina foram realizados 4 testes de recuperação de ELL. Em 50 mL de água salina, se inseriu 20 μL do padrão de 40.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ da solução estoque de HPAs em MeOH, resultando em 16 $\mu\text{g L}^{-1}$. Essas amostras não tiveram contato com a luz UV-A e catalisador, visando minimizar uma degradação natural dos HPAs.

Em um funil de separação líquido-líquido, por 3 vezes, 10 mL do solvente DCM foram adicionados, seguido de agitação por 3 minutos, formando um sistema bifásico. Na saída do funil, se colocou um algodão limpo, com 3g de Na_2SO_4 para retenção de umidade durante a passagem da amostra. A última lavagem de DCM foi utilizada diretamente no Na_2SO_4 visando algum HPA remanescente. Todos os cuidados foram para minimizar volatilização e perdas no processo e elevar a eficiência de recuperação. O processo completo de ELL está representado no fluxograma da Figura 2.

Os testes de recuperação foram feitos para estarem na faixa de 60 a 110%. A concentração de cada teste de recuperação foi calculada pela média de todos os HPAs, para cada experimento do planejamento e expressas em porcentagem.

Figura 2 – Fluxograma do processo de ELL para separação do HPA e a água salina, no qual (a) Feição do funil de separação utilizado no experimento de fotocatalise no momento em que podem ser observadas as fases aquosa e a fase com o HPA + DCM; e (b) Feição do filtro de vidro com o sulfato de sódio, evidenciando-se a ocasião do recebimento da amostra dentro do funil de separação



Fonte: acervo pessoal.

Extração no microondas

As amostras do sedimento, após a fotodegradação, foram secas no liofilizador (L108, Liotop, São Carlos, Brasil). Em seguida, transferiu-se a amostra de 1 g para os tubos de teflon, adicionou-se 25 mL da solução extratora n-hexano / acetona (1:1, v v⁻¹) e bagueta. A extração dos HPAs foi realizada em forno de microondas (Multiware PRO, Anton PAAR, Graz, Áustria) de sistema fechado na temperatura de rampa de 110 °C por 25 min, na metodologia sugerida pela EPA 3546 (US EPA, 2007a). Após o resfriamento, o extrato foi seco em evaporador rotativo (Rotavapor R-201/215, BÜCHI, Flawil, Suíça) até 1 mL e transferido para vial 1,5 mL.

Fracionamento do petróleo e do sedimento fotodegradado

Após a degradação, o fracionamento das amostras de petróleo foi realizado por cromatografia em coluna aberta (30 x 2 cm) preenchida com 4 g de sílica gel umedecida em n-hexano e cerca de 26 mg de amostra.

A fração dos n-alcanos foi eluída utilizando-se 30 mL de n-hexano. A fração aromática foi eluída utilizando 40 mL da mistura n-hexano/DCM (4:1, v v⁻¹). Para a fração NSO, utilizou-se 40 mL da mistura DCM/MeOH (4:1, v v⁻¹). As frações foram evaporadas em evaporador rotativo (R-201/215, BÜCHI, Flawil, Suíça) e transferidas para o vial de 1,8 mL, sendo o volume final das frações 250 µL. Somente a fração aromática foi analisada.

Quantificação dos HPAs

A quantificação dos HPAs foi realizada pelo método EPA 8270-D (Environmental Protection Agency, 2007b) utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS 7890B, com amostrador automático 7693 e detector de massas 5977A, Agilent Technologies, Santa Clara, Califórnia, Estados Unidos). O GC/MS operou no modo de monitoramento de íons singulares (SIM, do inglês, *Singular ion Monitoring*); com uma coluna capilar de sílica DB-5 ms (60 m x 250 µm x 0,25 µm). Utilizou-se o gás de arraste hélio, 30 mL min⁻¹, fluxo constante; volume

da injeção: 1µL, no modo *splitless*. A rampa de temperatura para as amostras extraídas do sedimento foram: temperatura do forno 50 °C, 1 min até 310 °C, permanecendo durante 10 min; temperatura do injetor de 300 °C e a do detector 330 °C; a rampa de temperatura para as amostras extraídas da água salina foram: 55 °C por 1 minuto, subindo 27 °C/min até atingir 300 °C, se mantendo por 6 minutos.

Estudo cinético

Utilizando a metodologia proposta por Mishra e demais autores (2017) e Nugraha, Fatmah (2013) modificado, em uma placa de petri foi adicionado 10 g do sedimento de manguezal contaminado com a solução padrão dos HPAs. Em seguida adicionou-se 0,5 g do fotocatalisador e 7 mL de água deionizada. Para os tempos de degradação 0, 4, 8, 12, 24 e 30 horas, foi retirado 1 g da mistura sólida. As amostras foram extraídas e analisadas de acordo com o protocolo descrito no item (Fracionamento do petróleo e do sedimento fotodegradado).

As Equações 1 e 2 foram utilizadas para determinar o tempo de meia-vida dos HPAs no processo de fotocatalise heterogênea:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot t \quad (1)$$

$$t_{1/2} = \ln \frac{2}{k} = \frac{0,6931}{k} \quad (2)$$

Onde:

- C_0 é a concentração do HPA individual na amostra de sedimento não irradiado;
- C_t é a concentração do mesmo HPA na amostra irradiada no tempo;
- t é o tempo de exposição (em horas);
- $t_{1/2}$ é a meia-vida do HPA individual;
- k é a constante de reação da pseudo primeira ordem (h^{-1}).

Análise estatística

O *software* Statistica versão 7.0 (Statsoft) foi utilizado para construir a matriz do planejamento fatorial e o Action Stat versão 3.0 (Estatcamp) para análise estatística (Anova, significância) dos resultados obtidos da água salina.

A matriz de planejamento para a amostra de sedimento foi construída no *software* livre R (versão 3.6.0, R Development Core Team, 2019) com a interface Rstudio na versão 1.1.463 utilizando o pacote *qualityTools*. A interpretação e a construção do gráfico de Pareto foram realizadas com o mesmo pacote. Com os resultados da degradação fotocatalítica dos compostos orgânicos aromáticos, no sedimento, aplicou-se o teste Shapiro-Wilk com a função base do Rstudio *shapiro.test* para verificar o padrão de distribuição dos resultados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, é feita uma apresentação concisa, com foco nos experimentos de fotólise e fotocatalise na degradação de HPAs em água salina e na degradação de óleo em sedimento, juntamente com a análise estatística dos resultados.

Degradação dos HPAs em água salina

A degradação total do processo, em resposta ao planejamento experimental, variou de 96,96% a 97,27% (Tabela 3). A partir dos testes de recuperação de HPAs, durante os processos de extração, se obteve uma perda de 13,46%, com uma taxa de recuperação dos HPAs, após processo de fotocatalise heterogênea com TiO_2 via ELL em média de 86,54%, degradando desde HPAs mais leves até os mais pesados. Dentre as causas das perdas pode-se citar: volatilização, erro do analista nas medidas e manuseio, lavagem das vidrarias usadas, entre outros fatores. O cálculo da degradação

ocasionada pela técnica foi realizado se multiplicando a concentração final do HPA por 86,5%, que é a taxa de recuperação.

Na Tabela 4, tem-se os dados Anova do planejamento experimental fatorial realizado com um intervalo de confiança de 90% sendo considerada significativa as análises estatísticas que possuam parâmetros com p-valores menores que 10% ($p < 0,1$). Observa-se que os fatores que influenciaram para a degradação dos HPAs no processo são: concentração do catalisador e tempo. Salinidade, temperatura e suas combinações, por essa análise, não apresentaram influência na degradação.

A partir dos dados obtidos pela Anova determinou-se o $F_{\text{Calculado}}$ com a média de todos os valores de F, resultando em 2,363 e se encontrou o F_{Tabelado} de 2,416. A partir da análise dos valores de F é possível gerar no excel uma tabela de efeitos (Tabela 4). Com os resultados descritos, observa-se que os efeitos mais significativos foram para as variáveis concentração de catalisador e tempo, por possuírem maiores valores positivos, mas que as 4 variáveis influenciam no processo de degradação, corroborado com os resultados de Anova, em análise do p-valor.

Tabela 3 - Níveis codificados e a degradação gerada pela técnica da fotocatalise após contabilizar as perdas geradas pelo processo de ELL

Corridas	Salinidade	Temperatura	Concentração	Tempo	Degradação total do processo (%)	Degradação pela fotocatalise (%)
1	-1	-1	-1	-1	96,96	83,91
2	1	-1	-1	-1	97,23	84,14
3	-1	1	-1	-1	97,24	84,15
4	1	1	-1	-1	97,24	84,15
5	-1	-1	1	-1	97,25	84,16
6	1	-1	1	-1	97,25	84,16
7	-1	1	1	-1	97,26	84,16
8	1	1	1	-1	97,25	84,16
9	-1	-1	-1	1	97,25	84,16
10	1	-1	-1	1	97,26	84,17

Continua...

Corridas	Salinidade	Temperatura	Concentração	Tempo	Degradação total do processo (%)	Degradação pela fotocatalise (%)
11	-1	1	-1	1	97,26	84,16
12	1	1	-1	1	97,27	84,17
13	-1	-1	1	1	97,26	84,17
14	1	-1	1	1	97,26	84,17
15	-1	1	1	1	97,27	84,17
16	1	1	1	1	97,26	84,17
17	0	0	0	0	97,25	84,16
18	0	0	0	0	97,25	84,16
19	0	0	0	0	97,25	84,16
20	0	0	0	0	97,25	84,16

Fonte: elaborada pelos autores.

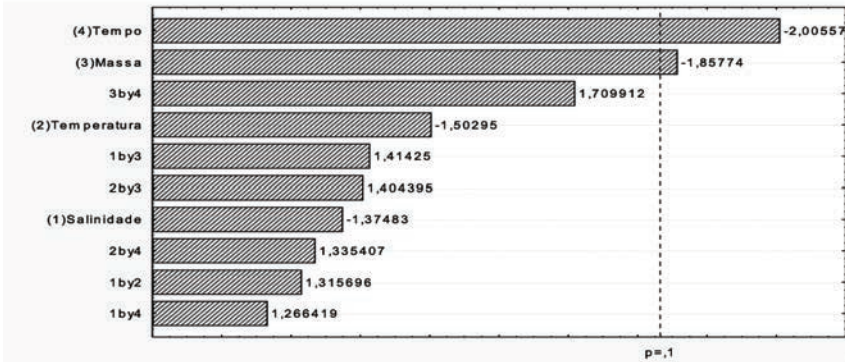
Tabela 4 - Resultados estatísticos Anova e de efeitos gerados pelo programa Action. Em que G.L. é Grau de Liberdade

Fatores	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F	p-valor	Efeitos
Salinidade	1	0,004	0,004	1,890	0,202	0,035
Temperatura	1	0,005	0,005	2,258	0,167	0,038
Concentração	1	0,008	0,008	3,451	0,096	0,047
Tempo	1	0,010	0,010	4,022	0,075	0,050
Salinidade : Temperatura	1	0,004	0,004	1,731	0,220	-0,033
Salinidade : Concentração	1	0,005	0,005	2,000	0,190	-0,035
Salinidade : Tempo	1	0,004	0,004	1,603	0,237	-0,032
Temperatura : Concentração	1	0,005	0,005	1,972	0,193	-0,035
Temperatura : Tempo	1	0,004	0,004	1,783	0,214	-0,033
Concentração : Tempo	1	0,007	0,007	2,923	0,121	-0,043
Resíduos	9	0,023	0,002	-	-	-

Fonte: elaborada pelos autores.

O gráfico de Pareto (Gráfico 1), para um intervalo de confiança de 90%, reforça a influência do tempo e concentração do catalisador.

Gráfico 1 - Gráfico de Pareto e fatores influentes para degradação de HPAs a partir da fotocatalise heterogênea. Com as interações: 3by4 = Massa X Tempo; 1by3 = Salinidade X Massa; 2by3 = Temperatura X Massa; 2by4 = Temperatura X Tempo; 1by2 = Salinidade X Temperatura; 1by4 = Salinidade X Tempo



Fonte: elaborado pelos autores.

O tempo é uma variável significativa, possivelmente por permitir na faixa trabalhada uma maior quantidade de reações oxidativas pelo radical hidroxila. No tempo zero há os 16 HPAs e com o aumento da variável tempo, e o início da fotocatalise, os HPAs em contato com o catalisador sofrem modificações em suas estruturas, gerando uma série de substâncias intermediárias. Estas por sua vez, juntamente com os HPAs remanescentes no meio, irão competir pelo dióxido de titânio, ocorrendo assim, com o tempo, uma queda na degradação. Essa variável foi considerada mais influente no processo, de acordo com o gráfico de Pareto (Gráfico 1).

Apesar do gráfico de Pareto ter apontado um valor negativo para a massa do catalisador, ao analisar a tabela de experimentos (Tabela 3), o valor de degradação foi muito próximo, pois o grau de incerteza está na última casa decimal. Logo, é possível se justificar que a concentração do catalisador exerce influência na degradação, pois para um mesmo volume de amostra, se eleva a quantidade de partículas de dióxido de titânio no

meio reacional; conseqüentemente, há um contato maior dos HPAs com a área superficial do catalisador, que possui sítios ativos disponíveis, liberando, durante o processo, uma maior quantidade de radicais hidroxilas no meio e oxidando uma maior quantidade de HPAs (Gráfico 1).

Degradação de óleo em sedimento

A amostra de sedimento de manguezal utilizada demonstrou que a granulometria silte (83,73%) tem o maior percentual quando comparado com argila (16,27%) e o COT (0,75%) um baixo percentual.

No experimento com sedimento, na avaliação da fotodegradação de (07) sete HPAs, foram obtidas sete respostas de degradação. Como a quantidade de anéis aromáticos do composto pode influenciar o processo de fotodegradação (Wick *et al.*, 2011) a resposta múltipla (RM) é crucial para encontrar uma condição experimental simultânea para os HPAs de baixo e alto peso molecular. A Equação 3 demonstra o cálculo para a obtenção da RM:

$$RM = \frac{AcNf}{95,73} + \frac{AcN}{94,68} + \frac{AN}{72,25} + \frac{BaA}{63,81} + \frac{IP}{65,41} + \frac{DahA}{68,08} + \frac{BghiP}{65,33} \quad (3)$$

Com a execução dos experimentos do planejamento fatorial completo 2², observou-se o percentual de fotodegradação no intervalo de 40,29 a 95,73 %, sendo que, os HPAs de baixo peso molecular apresentaram um maior percentual quando comparado com os HPAs de alto peso molecular, conduzidos na presença do fotocatalisador TiO₂ em cada experimento, bem como a resposta múltipla (Tabela 5). A partir do valor da RM observa-se que, os experimentos 2, 3 e 5 apresentaram as melhores condições experimentais para o processo de fotodegradação, porém o experimento 5, ponto central, foi o que apresentou as melhores condições experimentais para a fotodegradação simultânea dos HPAs.

Tabela 5 – Níveis codificados, valores reais, percentual de degradação dos HPAs e resposta múltipla (RM) obtida na fotodegradação dos HPAs na matriz sedimento. Em que: A = Massa do fotocatalisador; B = Tempo de irradiação; AcNf; AcN; Antraceno (AN); Benzo(a)Antraceno (BaA); Indeno(1,2,3cd) Pireno (IP); Dibenzo(ah)Antraceno (DahA); Benzo(ghi)Pirileno(BghiP)

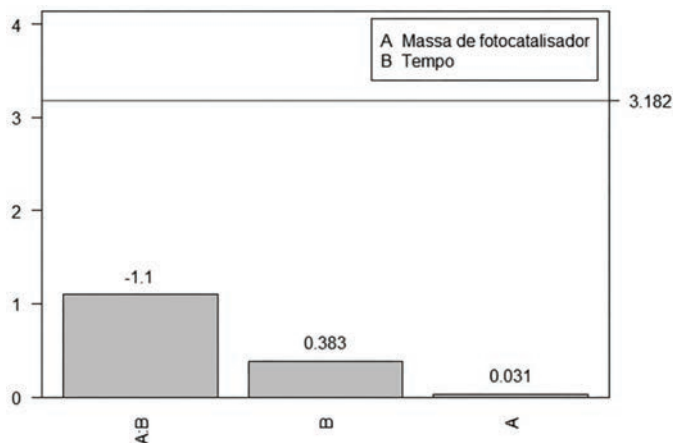
A	B	Degradação (%)							
		AcNf	AcN	AN	BaA	IP	DahA	BghiP	RM
-1(0,2)	-1(10)	94,2	92,8	57,4	41,9	46,4	51,3	47,6	5,6
1(0,8)	-1(10)	84,7	82,1	62,9	59,9	60,4	65,0	63,5	6,3
-1(0,2)	1(14)	95,7	94,7	70,7	55,5	58,2	61,8	61,0	6,5
1(0,8)	1(14)	87,1	83,5	58,9	51,5	52,0	55,5	54,5	5,9
0(0,5)	0(12)	93,3	91,7	72,3	63,8	65,4	68,1	65,3	6,9
0(0,5)	0(12)	88,5	85,4	54,3	45,6	45,7	49,3	48,6	5,3
0(0,5)	0(12)	92,0	89,7	67,2	58,9	58,0	61,6	60,8	6,5

Fonte: elaborada pelos autores.

Para a degradação, os resultados encontrados nesta pesquisa para os HPAs de baixo e alto peso molecular estão mais altos quando comparados com os da literatura (Wick *et al.*, 2011). Atribui-se a condição experimental selecionada (massa de fotocatalisador 0,5 g e tempo de irradiação 12 horas) que otimiza o processo de fotodegradação para os HPAs, no qual os compostos BaA, IP, DahA, BghiP demonstraram um intervalo de fotodegradação em torno de 60 a 70%. Desse modo, o comportamento fotoquímico dos HPAs mostrou-se dependente do tamanho e da sua estrutura química; portanto, a distribuição dos elétrons nas moléculas dos HPAs indica os sítios reativos que podem ser atacados na oxidação fotocatalítica (Woo *et al.*, 2009).

Através da análise do gráfico de Pareto (Gráfico 2) evidencia-se que os efeitos dos fatores avaliados (massa do fotocatalisador e tempo de irradiação), assim como a interação destes fatores, não foram significativos para o processo de fotodegradação.

Gráfico 2 - Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados na fotodegradação dos HPAs considerando a variável resposta múltipla (RM)



Fonte: elaborado pelos autores.

A Anova (Tabela 6) revela que o modelamento matemático proposto pelo planejamento fatorial completo foi uma regressão significativa e que não houve falta de ajuste.

Tabela 6 - Análise de variância para o modelo linear ajustado a resposta múltipla para um nível de confiança de 95%. G.L. = número de graus de liberdade, Sq = soma quadrática, Mq = média quadrática, F_{calc} = valor do teste $F_{calculado}$, F_{tab} = valor do teste $F_{tabelado}$

Parâmetros	G.L.	Sq	Mq	F_{calc}	F_{tab}	p-valor
A, B	2	0,07	0,03	0,07	19,25	0,93
Resíduos	4	1,86	0,47			
Falta de Ajuste	2	0,60	0,30	0,47	19,00	0,68
Erro puro	2	1,27	0,63			

Fonte: elaborada pelos autores.

Os parâmetros cinéticos dos HPAs são demonstrados para a concentração inicial dos HPAs (mg Kg^{-1}), constante de pseudo-primeira ordem (k), o tempo de meia-vida e o coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 7). Com a linearização da Equação 2 pode-se encontrar a constante de pseudo-primeira ordem (k) através do coeficiente angular e calcular o tempo de meia-vida.

Tabela 7 - Constante de primeira ordem (k), o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e o coeficiente de determinação (R^2) para a fotodegradação dos HPAs com TiO_2 ($\lambda=365\text{nm}$). Em que: Acenafileno (AcNf); Acenafteno (AcN); Antraceno (AN); Benzo(a)Antraceno (BaA); Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP); Dibenzo(ah)Antraceno (DahA); Benzo(ghi)Pirileno(BghiP)

Composto	* C_0	k	$t_{1/2}$	R^2
AcNf	0,595	0,1973	3,51	0,9852
AcN	0,592	0,1172	5,91	0,9354
A N	0,569	0,0979	7,08	0,9858
BaA	0,525	0,0816	8,49	0,9628
IP	0,485	0,074	9,37	0,9856
DahA	0,527	0,0881	7,87	0,9837
BghiP	0,501	0,0764	9,07	0,9849

*Concentração inicial (C_0) dos HPAs

Fonte: elaborada pelos autores.

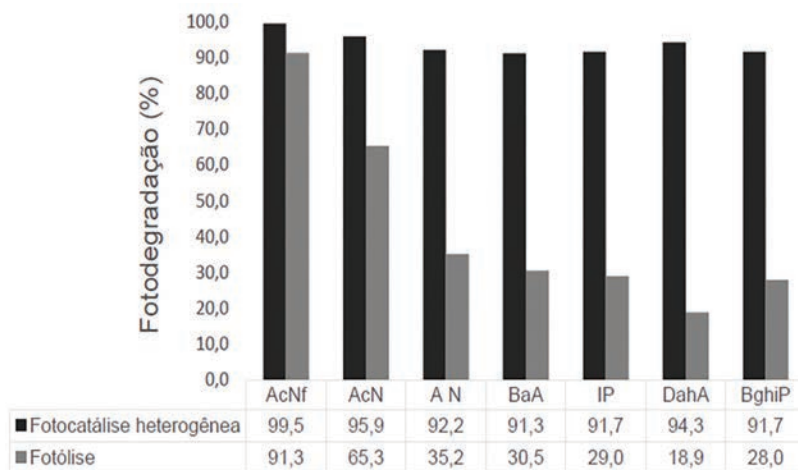
É possível observar que os HPAs de baixo peso molecular apresentaram os menores valores para a constante de velocidade quando comparados com os HPAs de alto peso molecular. O tempo de meia-vida dos compostos analisados variou de 3,51 a 9,37 horas, sendo que, os compostos AcNf e AcN (baixo peso molecular) apresentaram os menores tempo de meia-vida quando comparado com os de alto peso molecular (Tabela 7).

Os métodos de fotocatalise heterogênea e fotólise foram aplicados num sedimento contaminado com uma solução padrão dos HPAs e no sedimento contaminado por petróleo, após a simulação de derramamento nas condições experimentais otimizadas. Com esses experimentos foi

possível avaliar os processos de foto-oxidação na presença e ausência do TiO_2 , sendo que o estudo foi centralizado na fração aromática do petróleo bruto da bacia sedimentar Potiguar, Rio Grande do Norte, Brasil.

Na solução padrão, a fotocatalise heterogênea foi mais eficiente do que a fotólise, pois apresentou uma faixa de fotodegradação de 92,2 a 99,5% (Gráfico 3) com percentual médio de 93,24%. A eficiência deste processo fotocatalítico é atribuída a geração de espécies reativas na superfície do semicondutor e também a espécies radicalares, principalmente, o radical hidroxila. A fotólise apresentou um percentual médio 42,6%, porém o AcNf e AcN indicaram os maiores percentuais de fotodegradação iguais a 91,3 e 65,3%, respectivamente, o que se explica pelos HPAs absorverem radiação eletromagnética na região do ultravioleta maior que 300 nm e muitos deles são rapidamente foto-oxidados.

Gráfico 3 - Processo de foto-oxidação da solução de HPAs na presença e ausência do fotocatalisador TiO_2 . Em que: AcNf; Acnafteno (AcN); Antraceno (AN); Benzo(a) Antraceno (BaA); Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP); Dibenzo(ah)Antraceno (DahA); Benzo(ghi) Pirileno(BghiP)

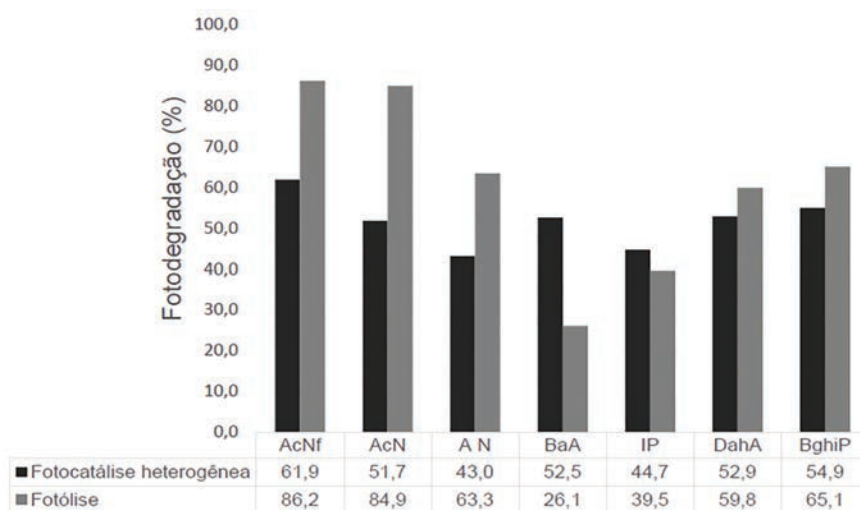


Fonte: elaborado pelos autores.

Na fração aromática, a foto-oxidação na presença do fotocatalisador apresentou um percentual médio de 51,7% e na sua ausência o percentual

médio foi de 60,7%. Porém, a fotólise se mostrou eficiente para os compostos AcNf, AcN, AN, DahA, BghiP, com os valores 86,2, 84,9, 63,3, 59,8 e 65,1%, respectivamente (Gráfico 4). Desse modo, a faixa de comprimento de onda na região do ultravioleta da luz solar pode estimular a degradação fotocatalítica por TiO_2 e foto-oxidação sem TiO_2 de HPAs (Chien *et al.*, 2011).

Gráfico 4 - Processo de foto-oxidação da fração aromática do petróleo da bacia do Potiguar na presença e ausência do fotocatalisador TiO_2 . Em que: Acenafileno (AcNf); Acenafeno (AcN); Antraceno (AN); Benzo (a) Antraceno (BaA); Indeno (1,2,3cd) Pireno (IP); Dibenzo (ah) Antraceno (DahA); Benzo (ghi) Pirlileno (BghiP)



Fonte: elaborado pelos autores.

Outro ponto importante é que o processo de fotodegradação ocorre na superfície do semicondutor e que, em concentrações mais elevadas é possível que todos os sítios ativos estejam ocupados, limitando o processo de adsorção/fotodegradação (Dallago *et al.*, 2009).

Para verificar a possível diferença entre os processos aplicou-se o teste de Kruskal Wallis com nível de significância de 5%. Pois, os dados não seguem uma distribuição normal (Tabela 8). Na solução padrão dos HPAs o teste não paramétrico (Tabela 8) indicou uma diferença entre os processos de fotodegradação devido ao p-valor ser menor que o nível de

significância. A fim de explorar a diferença entre os processos de fotocatalise heterogênea e fotólise foi aplicada uma análise de *post hoc* das diferenças, análogo ao teste de Tukey, tendo a concentração inicial dos HPAs como o referencial desta análise (Tabela 8).

Observou-se que na fração aromática do petróleo bruto, os processos de fotodegradação não apresentaram uma diferença estatisticamente significativa (p -valor > 0,05), isso significa que os processos estão atuando juntos. Por outro lado, indicou uma diferença significativa entre a concentração inicial dos analitos com o processo de fotocatalise heterogênea, porém, não há evidências de diferença significativa entre o processo de fotólise com a concentração inicial dos HPAs (Tabela 8), o que é um indicativo que o tempo de irradiação não foi suficiente para obter um percentual expressivo para a degradação dos analitos em estudo na ausência do fotocatalisador.

Tabela 8 - Teste não paramétrico aplicado na comparação dos processos de foto-oxidação aplicados na solução padrão dos HPAs, na fração aromática do petróleo bruto; e nas comparações Bruto *versus* Fotocatálise (Br x Ftc), Bruto *versus* Fotólise (Br x Ft) e Fotocatálise *versus* Fotólise (Ftc x Ft) para averiguar a diferença entre os processos de foto-oxidação na solução padrão dos HPAs

	Solução padrão			Fração aromática			Br x Ftc	Br x Ft	Ftc x Ft
	GL	Chi-quadrado	p-valor	GL	Chi-quadrado	p-valor	p-valor	p-valor	p-valor
Bruto	2	14,18	-	2	4,03	-	-	-	-
Fotocatálise	2	14,18	0,0008	2	4,03	0,133	0,0005	0,267	0,071
Fotólise	2	14,18	-	2	4,03	-	-	-	-

Fonte: elaborada pelos autores.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos experimentos realizados foi possível atestar que a fotocatalise heterogênea de HPAs prioritários em água salina utilizando dióxido de titânio foi uma técnica de remediação muito eficiente. Observou-se a degradação de 84,17% dos HPAs em um tempo estabelecido de 30 minutos.

Pela estatística F, foi possível concluir que as variáveis concentração inicial dos HPAs e tempo de irradiação foram as únicas que influenciaram significativamente no processo de degradação de HPAs em água salina. O gráfico de Pareto reforça tal afirmação para uma análise com intervalo de confiança de 90%, em que a variável tempo demonstrou ter maior influência nos resultados, sendo, portanto, o fator mais influente no processo de fotocatalise de HPAs prioritários em água salina.

A melhor condição apontada pela resposta múltipla estava situada no experimento 5 (ponto central) com massa de fotocatalisador igual a 0,5g e tempo de irradiação 12 horas. As condições experimentais otimizadas foram aplicadas para encontrar os parâmetros cinéticos (constante de pseudo-primeira ordem e tempo de meia-vida), o qual indicaram que os HPAs de baixo peso molecular apresentaram os parâmetros cinéticos mais altos de fotocatalise quando comparado com os HPAs de maior peso molecular.

As condições experimentais otimizadas aplicadas no petróleo bruto e na solução padrão de HPAs, avaliadas por teste estatístico não paramétrico indicou uma diferença significativa entre a fotocatalise heterogênea e fotólise para a solução padrão de HPAs. Desse modo, foi proposto um modelo de regressão para analisar a relação dos processos de foto-oxidação na degradação de HPAs, em que verificou-se que, para a fração aromática, o teste não paramétrico não apontou diferença significativa entre os processos de degradação, o que, sugere estudos complementares para compreensão destes processos numa matriz complexa como o petróleo bruto. Como os resultados da solução padrão foram bastantes diferenciados em comparação com o petróleo bruto foi proposto um modelo para verificar o grau de associação destes processos na fotodegradação dos HPAs e a fotocatalise heterogênea teve maior associação. Desse modo, a fotocatalise heterogênea é uma técnica de remediação promissora para remediar HPAs em matriz aquosa salina e de sedimentos de manguezal, porém é um sistema complexo que instiga novos desafios ao conhecimento.

REFERÊNCIAS

- CHIEN, S.W. C. *et al.* Effect of sunlight irradiation on photocatalytic pyrene degradation in contaminated soils by micro-nano size TiO₂. *Science of the Total Environment*, [Netherlands], v. 409, n. 19, p. 4101-4108, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711007066>. Acesso em: 12 out. 2017.
- DALLAGO, R. M. *et al.* Estudo da degradação fotocatalítica de dimetil dissulfeto: avaliação estatística do efeito do pH, da temperatura e concentração do contaminante orgânico. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 2, 343-347, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/bR6KbP7kR75htszQGPdbVtQ/?lang=pt>. Acesso em: 5 dez. 2015.
- DONAGEMA, G. K. *et al.* (org.). *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/990374/manual-de-metodos-de-analise-de-solo>. Acesso em: 13 abr. 2016.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *SW-846 Test Method 3546: Microwave Extraction*. United States: EPA, 2007a. Disponível em: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3546-microwave-extraction#:~:text=This%20document%20outlines%20the%20procedure,%2C%20sludges%2C%20and%20solid%20wastes>. Acesso em: 7 set. 2017.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *SW-846 Test Method 8270D: semivolatile organic compound by gas chromatography/mass spectrometry*. United States: EPA, 2007b. Disponível em: <https://archive.epa.gov/epa/sites/production/files/2015-12/documents/8270d.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2017.
- MARQUÈS, M. *et al.* Climate change impact on the PAH photodegradation in soils: characterization and metabolites identification. *Environment International*, [Oxford], v. 89-90, p. 155-165, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016300198>. Acesso em: 12 out. 2019.
- MISHRA, A. *et al.* Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using microwave synthesized TiO₂/Clay nanocomposites: a comparison study of different type of clays. *Journal of Alloys and Compounds*, [Netherlands], v. 694, p. 574-580, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816331401>. Acesso em: 12 out. 2019.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology. C: photochemistry review*, [Netherlands], v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556712000421>. Acesso em: 2 dez. 2017.

NUGRAHA, J.; FATIMAH, I. Evaluation of photodegradation efficiency on semiconductor immobilized clay photocatalyst by using probit model approximation. *International Journal of Chemical and Analytical Science*, [India], v. 4, n. 2, p. 125-130, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0976120913000314>. Acesso em: 2 maio 2018.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: a language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2019. Disponível em: <https://www.R-project.org/>. Acesso em: 22 ago. 2023.

SILVA, M. J. *et al.* Optimization of the photocatalytic degradation process of aromatic organic compounds applied to mangrove sediment. *Heliyon*, London, v. 6, n. 10, e05163, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844020320065>. Acesso em: 2 maio 2018.

WICK, A. F. *et al.* *Remediation of PAH-contaminated soils and sediments: a literature review*. Blacksburg: Virginia Polytechnic Institute, 2011.

WOO, O. T. *et al.* Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Intermediates identification and toxicity testing. *Journal of Hazardous Materials*, [Netherlands], v. 168, n. 2-3, p. 1192-1199, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409003744>. Acesso em: 12 out. 2017.

ZHANG, A. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, [United Kingdom], v. 113, n. 1-2, p. 592-599, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16307263>. Acesso em: 30 out. 2018.

CAPÍTULO 8

USO DE FIBRA DE BANANA (*MUSA PARADISIACA*) COMO SORVENTE EM DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO

THAÍSE DA SILVA BORGES
ANA CRISTINA MORAIS DA SILVA
SILVANA MATTEDI E SILVA

INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia hoje. Esse recurso fóssil é também usado como matéria-prima na fabricação de diversos produtos como plásticos, solventes, fármacos e muitos outros. Apesar de promover o desenvolvimento econômico, a exploração de petróleo no ambiente marinho pode ocasionar significativa poluição ambiental. Por exemplo, durante as atividades de exploração, produção, transporte, distribuição e armazenamento de petróleo, podem ocorrer derramamentos de petróleo e, assim, causar danos significativos aos organismos marinhos e a todo o meio ambiente. Esse evento, portanto, possui um efeito severamente impactante sobre a qualidade de vida da comunidade costeira local.

A gravidade e a extensão dos danos ambientais causados pela liberação do óleo no ambiente marinho dependem de diversos fatores que podem atuar simultaneamente. Pode-se listar, por exemplo, fatores como a quantidade derramada, as propriedades físicas, químicas e toxicológicas do produto liberado, a distância entre a origem do vazamento e as áreas afetadas, a quantidade e extensão das áreas afetadas, as características hidrodinâmicas do mar na região, o grau de sensibilidade dos ecossistemas afetados, a importância socioeconômica das áreas afetadas, os procedimentos de remediação empregado nos ambientes afetados e a eficiência e velocidade dos procedimentos de contenção e remediação (Milaneli, 1994).

Atualmente, existem diversas técnicas e equipamentos para combater, conter e recuperar derramamentos de óleo no meio aquático. Do ponto de vista ambiental, um processo de limpeza eficiente permite a remoção de contaminantes com impactos adicionais mínimos sobre o ecossistema e promove a recuperação ambiental no menor tempo possível (Lopes; Milanelli; Poffo, 2007). Entre as principais técnicas para remediação de derramamentos de óleo no corpo hídrico, destacam-se o uso de barreiras de contenção flutuantes, recuperação mecânica por escumadeira, dispersantes, solidificantes e sorventes. Estes normalmente só recuperam aproximadamente 10-15% do óleo derramado (Thavasi; Jayalakshmi; Banat, 2011).

A oferta de novos produtos com propriedades sorventes para uso específico em derramamentos de óleo aumentou (Cojocar; Macoveanu; Cretescu, 2011; Saleem *et al.* 2015; Sidik *et al.*, 2012; Vlaev *et al.*, 2011; Zang *et al.* 2015). Os materiais sorventes são adicionados ao óleo para promover a concentração de moléculas do fluido em sua superfície e facilitar sua posterior remoção do ambiente. Esses materiais são desenvolvidos com base nos princípios da adsorção. A adsorção pode ser classificada de acordo com o tipo de ligação em adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). A maioria dos processos de separação são baseados na fisissorção. Adsorção é uma função do grau de hidrofobicidade, porosidade, estrutura molecular dos compostos e alterações no

volume de material adsorvente (Ruthven, 1984). Os materiais sorventes usados atualmente podem ser classificados como polímeros, minerais orgânicos ou fibras naturais.

O uso de fibras naturais nos processos de adsorção tem atraído o interesse de muitos pesquisadores em todo o mundo (Anwar *et al.*, 2010; Deschamps *et al.*, 2003; Moriwaki *et al.*, 2009), particularmente no Brasil (Annunciado; Sydenstricker; Amico, 2005; Brandão *et al.* 2010; Ferreira, 2009; Santos; Alsina; Silva, 2005), por causa de sua grande produção agrícola. Neste trabalho, o adsorvente selecionado foi a fibra do pseudocaule da bananeira devido a sua ampla disponibilidade no Brasil, particularmente na Bahia, que é um dos maiores produtores de banana (Sebrae, 2008). Depois que a bananeira produz o fruto e o filhote (outra bananeira que dará frutos), a planta é comumente cortada e deixada na plantação, o que gera uma grande quantidade de resíduos que inclui o pseudocaule, o engaço e as folhas. Esse resíduo pode causar o desenvolvimento de organismos biodeterioradores ou atrair animais peçonhentos.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é estudar o uso da fibra do pseudocaule da bananeira como sorvente em derramamentos de óleo. Para atingir o objetivo, a fibra foi caracterizada como um sorvente de óleo nos experimentos, o equilíbrio de adsorção foi obtido, e as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin foram usadas para descrever os dados do equilíbrio de sorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Essa apresenta a metodologia de preparo e as técnicas de caracterização da fibra, as técnicas utilizadas na caracterização do petróleo, o procedimento experimental realizado para a construção das curvas de cinética e de equilíbrio de adsorção. Por fim, são citados os modelos matemáticos utilizados para correlacionar os dados experimentais da curva de equilíbrio.

Preparação e caracterização da fibra

O pseudocaule da bananeira foi manualmente “desfiado”, lavado com água e deixado secar à temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C) por dois dias.

As fibras foram cortadas entre 1,0 - 2,0 mm, tamanho apropriado para os testes pretendidos, conforme discutido em Santos e demais autores (2007) e Tsai e demais autores (2001).

Os teores de hemicelulose, celulose e lignina na fibra obtida foram determinados através da metodologia descrita por Van Soest e Wine (1976).

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada em um Analisador Termogravimétrico Shimadzu TGA-50H sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de escoamento de 50 mL por minuto e uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto em uma faixa de 20 a 800 °C.

As imagens das fibras foram obtidas com uma ampliação de aproximadamente 100 vezes usando um microscópio óptico ZEISS modelo AX10Lab.A1, que foi acoplado a uma câmera Digilab.

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em um modelo Jeol JSM-6610LV. As amostras foram metalizadas com ouro usando o Denton Vacuum Desk V.

Caracterização do petróleo

O óleo foi produzido pela Petrobras, unidade operacional Sergipe, Brasil, e fornecido ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia (PPEQ/UFBA) para este estudo.

A massa especificada foi determinada por um densímetro DSA5000 Anton Paar na faixa de temperatura de 20 a 70 °C com intervalos de 5 °C e com incerteza de 0,00001 g/cm³.

A viscosidade foi obtida utilizando-se um viscosímetro SVM3000 Anton Paar com pressão de 1 atm em uma faixa de temperatura de 25 a 700 °C e incerteza de 2%, de acordo com o método ASTM D7042.

Os dados da TIAC foram obtidos utilizando-se a massa específica. A partir da mudança do perfil da reta, observada pela mudança da

inclinação, a TIAC foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Pinheiro (2014).

O ponto de fluidez foi determinado no analisador automático Herzog HCP852 de acordo com a ASTM D97-12. Este equipamento fornece a temperatura do ponto de fluidez com uma incerteza de 3 °C.

Para determinar o API, a Equação 1 foi utilizada com a densidade relativa (d) na temperatura de 60 °F.

$$API = \frac{141.5}{d_{(60F)}^{(60F)}} - 131.5 \quad (1)$$

Equilíbrio de adsorção

Nos experimentos, foram utilizados 0,5 g de fibra e volumes crescentes de petróleo (0, 2, 4, 6, 8 e 10 mL); o volume foi completado até 100 mL usando água. Os experimentos foram realizados em um banho Dubnoff Q226M1, marca Quimis, a 40 °C (+/- 0,5 °C), utilizando uma agitação de 180 rpm. Após 1 hora (o tempo foi encontrado em um estudo prévio de cinética de sorção), a mistura foi filtrada a vácuo, utilizando um filtro de tecido não tecido. O produto obtido, que consistia na fibra mais o material sorvido, foi pesado em balança analítica de precisão Shimadzu AX200 com precisão de +/- 0,0001 g.

Os valores obtidos foram utilizados no cálculo do balanço de massa, em que a sorção foi expressa na forma de quantidade de óleo adsorvido por massa seca da fibra de acordo com a Equação 2.

$$S = \frac{(S_t - S_o)}{S_o} \quad (2)$$

Em que: S é a capacidade de adsorção da fibra, que é expressa em grama de material adsorvido por grama de material adsorvente ($\text{g}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$), S_t é a massa total da amostra após a adsorção, e S_o é a massa inicial de fibra seca.

Os resultados experimentais foram ajustados usando as equações não lineares de Langmuir (Equação 3), Freundlich (Equação 4) e Temkin (Equação 5).

$$\theta = \frac{q_e}{q_s} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{R \cdot T}{B_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (5)$$

Em que: θ é a fração de cobertura superficial do adsorvente, q_e é a quantidade adsorvida ($g_{\text{adsorvato}}/g_{\text{adsorvente}}$), q_s é a capacidade máxima de adsorção, e C_e é a concentração no equilíbrio (g/mL). K_L e q_s são os parâmetros da isoterma de Langmuir. K_F e n são os parâmetros da isoterma de Freundlich e indicam a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente. (NG *et al.*, 2002) R é a constante do gás (8.31 J/K.mol); T é a temperatura (K); B_T é o calor de sorção (J/mol). B_T e K_T são os parâmetros da isoterma de Temkin.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na caracterização da fibra, através da determinação de seu teor de hemicelulose, celulose e lignina, análise termogravimétrica, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura; a caracterização dos petróleos, através da determinação da massa específica, viscosidade, temperatura inicial de aparecimento de cristais, ponto de fluidez e grau API. Por fim, é apresentado o estudo do equilíbrio de adsorção e a correlação de seus resultados através dos modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin.

Caracterização da fibra

Os principais componentes das fibras naturais são celulose, hemicelulose e lignina. A hemicelulose é notavelmente hidrofílica, contém um grau considerável de ramificação em cadeia com natureza altamente amorfa (Silva *et al.*, 2009). As estruturas da celulose e da lignina são hidrofóbicas, o que promove a adsorção de óleo pela fibra. A Tabela 1 mostra a análise da composição química da fibra (em percentual de peso), que inclui 11,63% de lignina, 36,37% de celulose e 40,08% de hemicelulose. Este resultado mostra que 48,00% do material da fibra tem características oleofílicas e 40,08% do material tem características hidrofílicas.

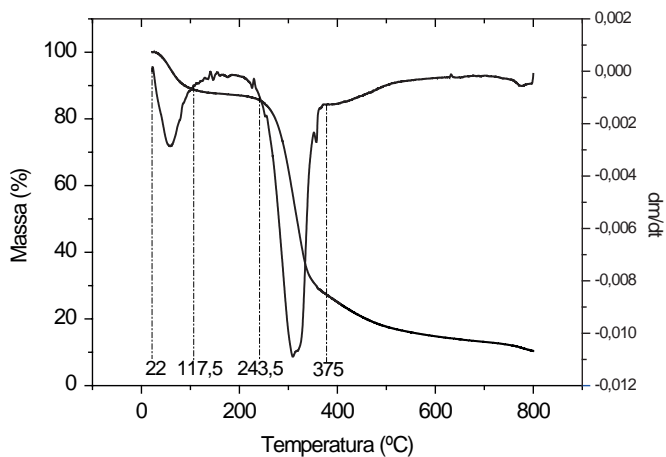
Tabela 1 - Teor de hemicelulose, celulose e lignina em porcentagem de peso

Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)
11,63	36,37	40,08

Fonte: elaborada pelos autores.

O Gráfico 1 mostra a análise termogravimétrica da fibra de bananeira, em que se observam três estágios de perda de massa. No primeiro estágio, entre 22 e 117,5 °C, ocorreu perda de massa de 12,5%. Essa primeira perda de massa é atribuída à perda de umidade e de substâncias voláteis presentes na fibra. No segundo estágio, entre 243,5 °C e 375 °C, a perda de massa foi de 57,5%. Neste segundo evento ocorre a despolimerização da hemicelulose e a quebra das ligações glicólicas da celulose (Becker *et al.*, 2011). No terceiro estágio, observado de 375 °C até os 800 °C, a perda de massa foi lentamente diminuindo até restar 10,3% do material. A perda de massa observada nesse intervalo pode ser atribuída à decomposição dos subprodutos formados no segundo estágio (Becker *et al.*, 2011) e, à continuidade da decomposição da lignina que ocorre numa faixa de temperatura de 160 a 900 °C (Yang *et al.*, 2007). A perda de massa total observada na faixa de temperatura estudada (entre 20 e 800 °C) foi de 89,7%. A primeira derivada foi utilizada para auxiliar na identificação das diferentes etapas obtidas no comportamento termogravimétrico.

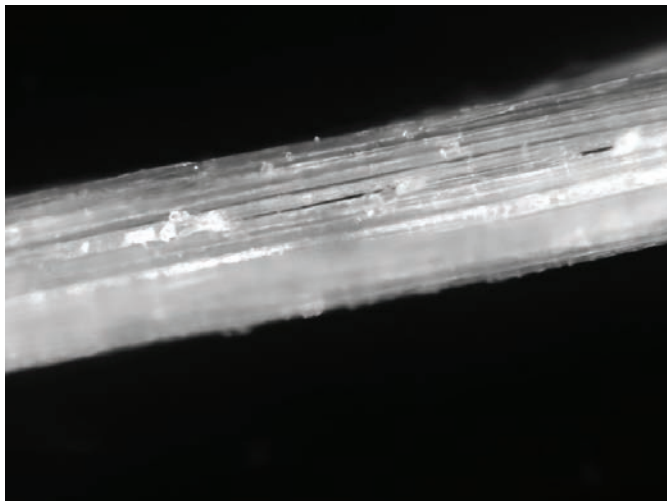
Gráfico 1 - Curva termogravimétrica da fibra da bananeira



Fonte: elaborado pelos autores.

A Figura 1 mostra a superfície da fibra que foi observada com aumento de 100 vezes usando um microscópio óptico.

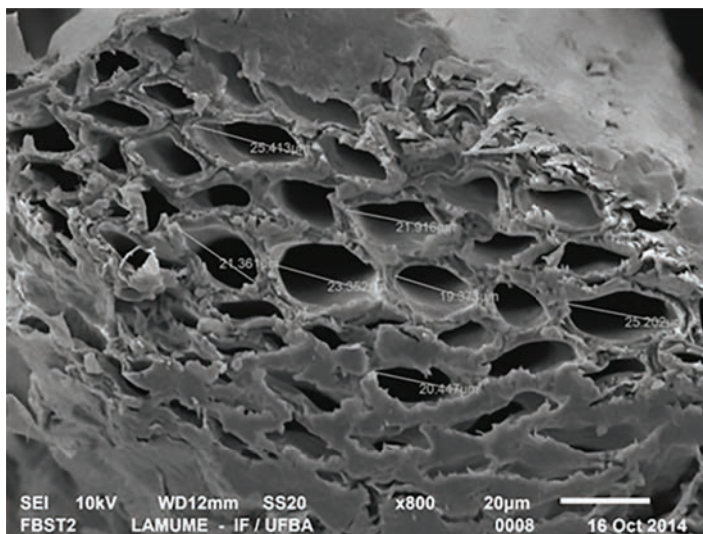
Figura 1 - Imagem de microscopia óptica da superfície da fibra com ampliação de 100 vezes



Fonte: acervo pessoal.

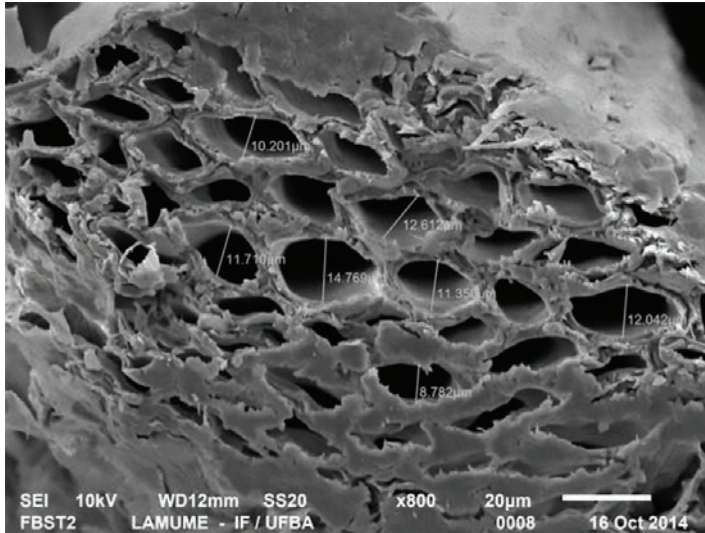
Na Microscopia Eletrônica de Varredura da seção transversal da fibra podem ser observados poros com diâmetros variados. Na Figura 2, foram identificados poros com abertura do canal de até 25 micrômetros no eixo maior (eixo x) e na Figura 3, poros com abertura do canal de até 14 micrômetros na direção do eixo menor (eixo y). A capacidade de adsorção da fibra de banana pode ser atribuída à presença desses poros, além de outros fatores como o grau de hidrofobicidade e estrutura molecular dos compostos.

Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da fibra com aumento de 800 vezes e marcação da abertura dos poros no eixo maior (x)



Fonte: acervo pessoal.

Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da fibra com aumento de 800 vezes e marcação da abertura dos poros no eixo menor (y)



Fonte: acervo pessoal.

Caracterização do petróleo

A Tabela 2 apresenta os dados de caracterização do petróleo.

Tabela 2 - Propriedades físicas do petróleo

TIAC (°C)	35
Ponto de fluidez (°C)	30
Viscosidade a 40 °C (cp)	9,384
Massa específica a 40 °C (g.cm ⁻³)	0,8473
°API	32,2

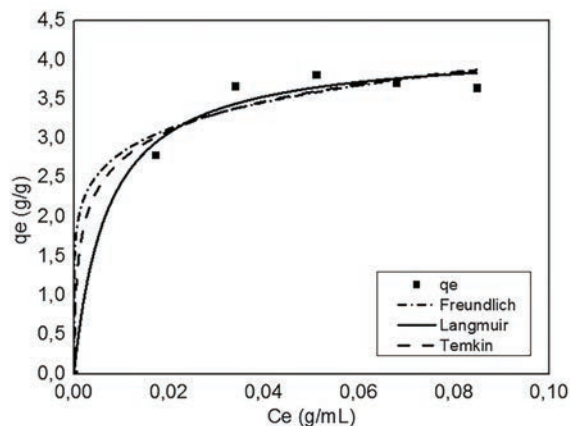
Fonte: elaborada pelos autores.

O petróleo tem ponto de fluidez a 30 °C e TIAC a 35 °C, devido a isso os experimentos foram realizados a 40 °C. O óleo foi classificado como parafínico porque seu API foi superior a 31,1.

Equilíbrio de adsorção

O Gráfico 2 mostra a curva de equilíbrio de adsorção, que foi ajustada utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Gráfico 2 - Curvas de equilíbrio de adsorção ajustadas pelos modelos Langmuir, Freundlich e Temkin



Fonte: elaborado pelos autores.

A Tabela 3 mostra os resultados do equilíbrio de adsorção correlacionados utilizando os modelos propostos por Langmuir, Freundlich e Temkin.

Tabela 3 - Parâmetros Langmuir, Freundlich e Temkin

Langmuir		Freundlich		Temkin	
R ²	0,98	R ²	0,97	R ²	0,97
KL	141,35	KF	5,59	KT	15521,86
qs	4,16	n	6,72	BT	4820,18

Fonte: elaborada pelos autores.

O parâmetro B_T está relacionado ao calor de sorção de aproximadamente 4,82 kJ/mol, indica uma forte interação entre o adsorvente e o

adsorvato. Esse comportamento mostra que o processo pode ser expresso de forma semelhante ao da fisissorção.

Entre os modelos, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste dos resultados experimentais com os maiores coeficientes de correlação. Esse resultado pode ser justificado porque entre os modelos testados, o modelo de Langmuir descreve melhor a adsorção em monocamadas. Este modelo indica uma capacidade de sorção de $4,16 \text{ g}_{\text{adsorvato}} / \text{g}_{\text{adsorvente}}$.

CONCLUSÕES

Foi realizado um estudo detalhado da fibra do pseudocaule da bananeira como adsorvente para derramamentos de petróleo. A caracterização da composição da fibra revelou que há uma grande composição de estruturas oleofílicas, o que favorece a adsorção de óleo em meio aquático, e mostra que a fibra é termicamente estável e porosa na seção transversal. A isoterma de Langmuir revela que 1 grama da fibra pode adsorver 4,16 gramas de adsorvato. Este estudo conclui que a fibra de banana, como uma opção de agente sorvente para remediação de derramamento de óleo, representando uma promissora alternativa sob o aspecto ambiental, social e econômico.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de reconhecer o apoio financeiro da Fapesb/Secretaria de Estado de Ciência e Tecnologia da Bahia e o fornecimento de petróleo da Petrobras. Os autores agradecem pelo uso de recursos experimentais do Laboratório Multiuso de Microscopia Eletrônica (Lamume) do Instituto de Física, Grupo de Pesquisa em Energia e Ciência dos Materiais (Gecim) do Instituto de Química, e Laboratório de Nutrição Animal (Lana) da Escola de Veterinária, todos localizados na Universidade Federal da Bahia.

REFERÊNCIAS

- ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, [United Kingdom], v. 50, n. 11, p. 1340-1346, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X05002018>. Acesso em: 8 ago. 2023.
- ANWAR, J. *et al.* Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*, [United Kingdom], v. 101, n. 6, p. 1752-1755, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409013650>. Acesso em: 26 nov. 2015.
- BECKER, D. *et al.* Influência da sequência de mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de pp e fibra de bananeira. *Polímeros*, São Carlos, SP, v. 21, n. 1, p. 7-12, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/jvVWh7CHYcCBy86qkdC9PZc/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 26 nov. 2015.
- BRANDÃO, P. C. *et al.* Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Jornal of Hazardous Materials*, [Netherlands], v. 175, n. 1-3, p. 1106-1112, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409017117>. Acesso em: 8 ago. 2023.
- COJOCARU, C.; MACOVEANU, M.; CRETESCU, I. Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: application of artificial neural network modeling. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, [Netherlands], v. 384, p. 675-684, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775711003633>. Acesso em: 27 nov. 2023.
- DESCHAMPS, G. *et al.* Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibres. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fibre-based sorbents. *Environmental Science & Technology*, [United States], v. 37, n. 5, p. 1013-1015, 2003. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es020061s>. Acesso em: 15 nov. 2020.
- FERREIRA, T. R. *Sorção de petróleo por fibras vegetais*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15585>. Acesso em: 15 ago. 2015.
- LOPES, C. F.; MILANELLI, J. C. C.; POFFO, I. R. F. *Ambientes costeiros contaminados por óleo: procedimentos de limpeza - manual de orientação*.

São Paulo: Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2007. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/wp-content/uploads/sites/22/2017/02/ambientes-costeiros.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2023.

MORIWAKI, H. *et al.* Utilization of silkworm cocoon waste as a sorbent for the removal of oil from water. *Jornal of Hazardous Materials*, [Netherlands], v. 165, n. 1-3, p. 266-270, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408014660#:~:text=Removal%20of%20motor%20oil%20and,natural%20wool%20fibers%20from%20water.&text=The%20amounts%20of%20the%20used,sorption%20time%20was%2010%20min>. Acesso em: 24 nov. 2023.

MILANELLI, J. C. C. *Efeitos do petróleo e da limpeza por jateamento em um costão rochoso da praia de Barequeçaba, São Sebastião, São Paulo*. 1994. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Biológica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994. v. 2. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21131/tde-05042007-164057/pt-br.php>. Acesso em: 26 nov. 2023.

NG, C. *et al.* Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powered activated carbons in a geosmin-water system. *Bioresource Technology*, [United Kingdom], v. 85, n. 2, p. 131-135, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852402000937>. Acesso em: 14 ago. 2023.

PINHEIRO, S. B. *Caracterização e estudo termodinâmico de petróleos de campos maduros*. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/19683>. Acesso em: 15 nov. 2015.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption & adsorption process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALEEM, J. *et al.* Combating oil spill problem using plastic waste. *Waste Manage*, [United States], v. 44, p. 34-38, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15004158>. Acesso em: 30 jul. 2021.

SANTOS, E. G. dos; ALSINA, O. L. S. de; SILVA, F. L. H. da. Performance of biomasses in the adsorption of simple hydrocarbons in aqueous effluents. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/9P9kdVhxBWz6jXYMhNdZngx/?lang=pt>. Acesso em: 30 jul. 2021.

SEBRAE. *Relatório de Estudos de Mercado sobre a Banana*. [S. l.]: Sebrae: ESPM, 2008. (Série Mercado).

SIDIK, S. M. *et al.* Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal. *Chemical Engineering Journal*, [Netherlands], v. 203, p. 9-18, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712008625>. Acesso em: 30 jul. 2021.

SILVA, R. *et al.* Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/scTjjqWPjcLKmgMdRR73SQB/abstract/?lang=en>. Acesso em: 26 nov. 2015.

THAVASI, R.; JAYALAKSHMI, S.; BANAT, I. M. Application of biosurfactant produced from peanut oil cake by *Lactobacillus delbrueckii* in biodegradation of crude oil. *Bioresource Technology*, [United Kingdom], v. 102, n. 3, p. 3366-3372, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410018742>. Acesso em: 14 ago. 2023.

TSAI, W. T. *et al.* Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. *Resources, Conservation and Recycling*, [Netherlands], v. 32, n. 1, p. 43-53, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344900000938>. Acesso em: 15 set. 2018.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R. H. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. *Journal Association of Official Analytical Chemists*, [United States], v. 50, n. 1, p. 50-55, 1976.

VLAEV, L. *et al.* Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, [Taiwan], v. 42, n. 6, p. 957-964, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107011000319>. Acesso em: 26 nov. 2023.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, [United Kingdom], v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623610600490X>. Acesso em: 14 mar. 2023.

ZANG, D. *et al.* Novel superhydrophobic and superoleophilic sawdust as a selective oil sorbent for oil spill cleanup. *Chemical Engineering Research and Design*, [United Kingdom], v. 102, p. 34-41, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876215002191>. Acesso em: 22 mar. 2023.

CAPÍTULO 9

ADITIVOS PARA CATALISADORES DE FCC PARA O ABATIMENTO DE ENXOFRE EM CORRENTES DE PETRÓLEO

RONALDO COSTA SANTOS
ANGÉLICA AMARAL DE OLIVEIRA
MANUELA LISBOA DE OLIVEIRA
AMANDA SAYURE KASUYA DE OLIVEIRA
LUIZ ANTÔNIO MAGALHÃES PONTES

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são as fontes de energia mais utilizadas no mundo. No Brasil, a gasolina e o óleo diesel correspondem a 71% da produção dos derivados de petróleo (Agência Nacional do Petróleo, 2020). O enxofre presente nessas correntes precisa ser eliminado para evitar danos à saúde e ao meio ambiente. As agências reguladoras ambientais vêm exigindo a redução drástica na concentração de enxofre nestes combustíveis. Essas restrições têm sido implementadas por inúmeros países, como os Estados Unidos da América e todos os países da União Europeia, onde o

teor máximo de enxofre na gasolina é de 10 ppm (Environmental Protection Agency, 2020; European Commission, 2021). No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável pela regulamentação e fiscalização da qualidade dos combustíveis comercializados. Desde 2017, através da Resolução nº 684, a ANP especificou que o teor de enxofre na gasolina C é 50 ppm (Agência Nacional do Petróleo, 2019).

Os compostos sulfurados presentes na faixa da gasolina são oriundos do craqueamento, na unidade de FCC, dos gasóleos provenientes, principalmente, das colunas de destilação a vácuo e atmosférica (Clough *et al.*, 2017; Del Rio; Bastos; Sedran, 2013). O enxofre no petróleo e no gás natural está presente na forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S), mercaptanas (tióis), sulfetos (acíclicos e cíclicos), polissulfetos (dissulfetos, trissulfetos etc.) e tiofenos. Nas refinarias, a remoção desses contaminantes é usualmente realizada por hidrodesulfurização (HDS) em altas temperaturas e pressão de hidrogênio, com o objetivo de transformar os compostos sulfurados a sulfeto de hidrogênio (H_2S), que é mais facilmente removido (Jaf *et al.*, 2018). O processo de HDS produz combustíveis com baixo teor de enxofre, entretanto, a severidade das reações nessa unidade leva a uma diminuição no número de octanas (RON) devido à saturação de olefinas, que é um fator limitante para a qualidade do combustível (Qiu; Zou; Xu, 2013; Pimerzin *et al.*, 2017).

O desenvolvimento de tecnologias mais econômicas para a dessulfurização de combustíveis fósseis é um importante foco de pesquisa para a indústria de petróleo em todo o mundo. Os processos de dessulfurização podem ser ajustados para ocorrerem antes (pré-tratamento da carga), durante (*in situ*) ou após a unidade de FCC. A combinação de diferentes técnicas, com mais de um tipo de tratamento, tem sido utilizada para atingir as especificações ambientais exigidas (Lee; Valla, 2019).

Dentre as diferentes técnicas para dessulfurização destacam-se os processos de destilação, alquilação, oxidativa, extrativa, adsortiva e bio-desulfurização (Dehghan; Anbia, 2017). A implantação destas unidades, de maneira unitária ou associativa, encarece a produção de combustíveis

nas refinarias. Uma opção interessante é a redução do teor de enxofre *in situ* na unidade de FCC através da utilização de aditivos ao catalisador de FCC que atuam seletivamente no craqueamento de compostos tiofênicos.

Nesse capítulo, são avaliados os aditivos catalíticos de maior interesse comercial a serem utilizados nos catalisadores de FCC para a mitigação de compostos sulfurados a H_2S visando a melhoria da qualidade da gasolina e diminuição dos impactos dos combustíveis fósseis sobre o meio ambiente e a saúde humana. Dentre esses, destacam-se as zeólitas micro e mesoporosas, óxidos mássicos ou suportados e argilas pilarizadas. Metais como zinco, magnésio, entre outros, podem ser adicionados a esses materiais aumentando sua adsorção seletiva e as reações de transferência de hidrogênio levando a maior redução dos contaminantes sulfurados a H_2S , que são mais facilmente eliminado do sistema reacional.

DESSULFURIZAÇÃO *IN SITU*

A dessulfurização *in situ*, no FCC, consiste na transformação dos compostos sulfurados, presentes no gasóleo, em H_2S e tióis, dibenzotiofenos ou moléculas maiores. Esse processo é interessante por minimizar a severidade do hidrotreatamento em unidades a jusante (Karthikeyani *et al.*, 2019).

Na faixa da gasolina de FCC, os principais compostos de enxofre presentes são os alquiltiofenos (50,8%), o benzotiofeno (36,6%), as mercaptanas (4,5%), o tiofeno (4,9%) e tetrahidrotiofeno (3,2%) (Santos, 2018). Os alquiltiofenos e benzotiofeno são os que possuem maior concentração devido à dificuldade de redução destes (Can *et al.*, 2007; Santos *et al.*, 2019). A aromaticidade do anel tiofênico proporciona a estas moléculas uma alta estabilidade química tornando-as menos reativas. A conversão destes compostos a H_2S , na dessulfurização *in situ* em condições de FCC, pode ser explicada através de diversos mecanismos como: 1) adsorção e abertura do anel tiofênico; 2) adsorção, abertura do anel e polimerização com outras moléculas; 3) dimerização; 4) alquilação, desalquilação e/ou ciclização e hidrogenação e craqueamento; 5) adsorção, hidrogenação e abertura do anel (Santos *et al.*, 2019). A última rota reacional é a que

melhor se aplica à redução de compostos tiofênicos a H_2S em condições de FCC, apresentado na Figura 1 (Oliveira *et al.*, 2020).

Figura 1 – Esquema reacional do craqueamento do tiofeno

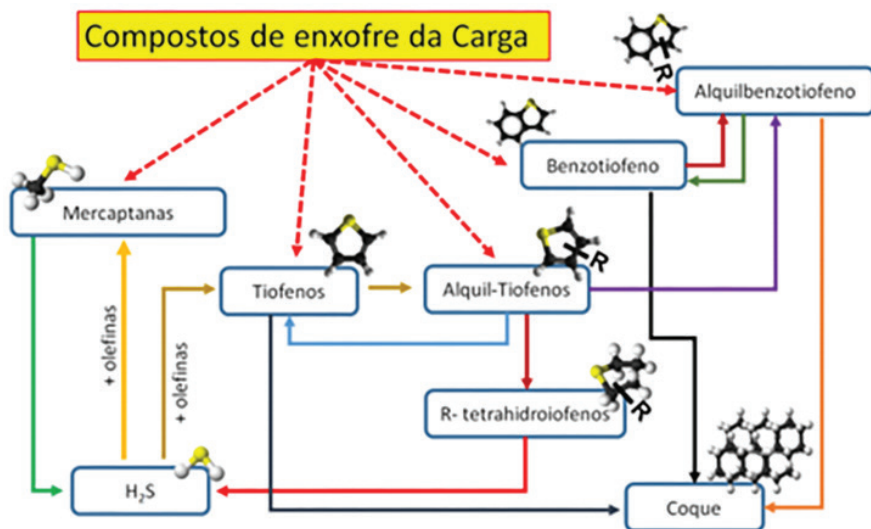


Fonte: elaborada pelos autores.

A reação de transformação do tiofeno em H_2S e hidrocarbonetos é controlada pela acidez do catalisador e pela disponibilidade de hidrogênio oriundo da transferência de hidrogênio (TH) dos hidrocarbonetos da carga do FCC (Potapenko *et al.*, 2012). Os compostos sulfurados cíclicos (tiofenos, alquiltiofenos e benzotiofenos) são adsorvidos em sítios ácidos de Brønsted e Lewis e saturados via TH, formando hidrotiofenos que são mais fáceis de craquear em comparação a seus precursores (Potapenko; Doronin; Sorokina, 2012).

Na transformação do tiofeno sobre a zeólita USY verificou-se que além da formação de H_2S e olefinas, houve a formação do benzotiofeno e de diferentes alquiltiofenos (Brunet *et al.*, 2005). Estes compostos são produtos de reações consecutivas como: a adição de H_2S a olefinas e diolefinas produzindo tióis ou a ciclização de tióis gerando tetrahidrotiofenos que, ao desidrogenarem, formam tiofeno e benzotiofenos. Na Figura 2 é apresentado um esquema dos principais produtos formados a partir dos compostos presentes na carga do FCC (Shan *et al.*, 2002).

Figura 2 – Formação de compostos sulfurados a partir da carga do FCC



Fonte: Santos (2018).

A reação de alquilação do tiofeno é uma reação de substituição eletrofílica em que um carbocátion interage com os orbitais deslocalizados π do anel tiofênico. Esse mecanismo pode ocorrer entre uma molécula de tiofeno e uma olefina adsorvida em um sítio ácido do catalisador. A reação pode ser seguida por uma reação bimolecular das espécies adsorvidas (Dehghan; Anbia, 2017; Valla; Lappas; Vasalos, 2006) ou através da formação inicial de um carbênio protonado via um sítio ácido de Brønsted, seguido de uma reação com uma olefina gerada no craqueamento do hidrocarboneto (Cheng *et al.*, 1998). Os alquiltiofenos de cadeia curta sofrem principalmente reações de desalquilação e isomerização, enquanto os de cadeia longa, reações de ciclização/desidrogenação (Corma *et al.*, 2001).

Grandes empresas como a Grace Davison, Albemarle, Marathon Oil, ExxonMobil e a Statoil vêm propondo aditivos com diferentes formulações buscando minimizar a formação de compostos alquil e benzotiofenos e maximizar a produção de H₂S (Siddiqui; Aitani, 2007). Essas variações na formulação levam ao controle da acidez, resistência hidrotérmica,

porosidade e capacidade adsortiva destes aditivos (Potapenko; Doronin; Sorokina, 2012; Potapenko *et al.*, 2011).

ADITIVOS PARA DESSULFURIZAÇÃO *IN SITU*

A dessulfurização *in situ* é promovida por aditivos aos catalisadores de FCC, também denominados redutores de enxofre na gasolina (*Gasoline Sulfur Reduction* - GSR). Estes podem ser incorporados ou misturados fisicamente ao catalisador de FCC, atuando seletivamente para a transformação de compostos tiofênicos (Potapenko; Doronin; Sorokina, 2012). Peneiras moleculares, argilominerais e zeólitas estão sendo estudados como aditivos GSR (Aponte; Djaouadi; Lasa, 2014; Karthikeyani *et al.*, 2019, 2017). Estes materiais podem ter suas propriedades modificadas a partir de tratamentos químicos e/ou incorporação de diferentes metais (Gackowski; Datka, 2020; Potapenko *et al.*, 2011). A atividade de redução de enxofre promovida pelos GSR depende de fatores como acessibilidade aos sítios catalíticos, alta afinidade com os compostos sulfurados e elevada promoção às reações de TH dos hidrocarbonetos da carga do FCC. Além disso, esses materiais devem possuir boa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica.

Entre os aditivos, os mais utilizados são os materiais zeolíticos. Dentre estes, os usualmente aplicados a reações de craqueamento são as zeólitas Y, Beta e ZSM-5. No entanto, a zeólita Beta tem despertado bastante interesse como aditivo GSR devido a esta apresentar maior capacidade adsortiva que a zeólita Y e maior seletividade para TH que a zeólita ZSM-5 (Gong *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2019; Smirniotis; Ruckenstein, 1994).

PROPRIEDADES DA ZEÓLITA BETA

A zeólita Beta possui a fórmula geral de $[x\text{Na} \cdot (1-x)\text{TEA}]\text{AlO}_2 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ com $x \leq 1,0$ (comumente 0,4), e $5 < y < 100$ (comumente 10), $z \leq 4$, onde TEA = cátion tetraetilamônio (Bárcia; Silva; Rodrigues, 2005). Sua estrutura

tridimensional é formada por canais retos e ortogonais originados a partir de anéis com 12 membros de abertura de 7,3 x 6,7 Å ao longo do eixo [1 0 0] e [0 1 0] e, em *zig zag*, com abertura de poros de 5,6 x 5,6 Å ao longo do eixo [0 0 1], com boas características ácidas, estabilidade térmica e mecânica.

A estrutura da zeólita Beta, faz com que esta possua propriedades ácidas e distribuição de carga que favorecem a adsorção de compostos tiofênicos e hidrocarbonetos insaturados (Gong *et al.*, 2009). Penzien e demais autores (2004) atribuíram esta característica a tridimensionalidade de sua estrutura e a alta concentração de sítios ácidos reativos. Santos e demais autores (2019) estudando o craqueamento de tiofeno em uma corrente de hexano, observaram que a zeólita Beta possui a capacidade de promover reações de TH, favorecendo a formação de H₂S.

A utilização de zeólita Beta como aditivo GSR pode ser limitada por problemas difusionais e de acessibilidade aos sítios catalíticos, já que este é um típico material microporoso nanoestruturado. Estas limitações surgem da crescente demanda nas refinarias pela utilização de óleos pesados, que possuem moléculas de enxofre mais volumosas (Marafi; Albazzaz; Rana, 2019). Desta forma, a aplicação de técnicas que visem o aumento da mesoporosidade são de interesse.

A geração de mesoporosidade através da desaluminação e dessilicação de zeólitas são estratégias que vêm sendo utilizadas para controlar a acidez destes materiais e diminuir problemas difusionais (Gackowski *et al.*, 2019). A porosidade gerada na zeólita pode aumentar a acessibilidade aos sítios ácidos, favorecendo as reações de craqueamento catalítico (Talebian-Kiakalaie; Tarighi, 2020).

CARACTERÍSTICAS DA ZEÓLITA BETA MESOPOROSA

A geração de mesoporosidade em diferentes materiais pode ser realizada por abordagens pós-síntese (*top-down*) ou pré-síntese (*bottom-down*). Nas metodologias *top-down* são empregados principalmente procedimentos de desaluminação, dessilicação e/ou desaluminação seguido de recristalização utilizando direcionadores de estrutura. Na *bottom-down*, há a

utilização de *templates* rígidos ou flexíveis e a formação de estruturas a partir de sólidos pré formados (Zhang; Ostraat, 2016). Em zeólitas, a porosidade pode ser gerada no interior do cristal (intracristalina) ou entre os cristais da zeólita (intercristalina) (Kabalan *et al.*, 2016).

Na geração de mesoporosidade intracristalina, há a formação de sítios ácidos de Brønsted do tipo hidroxila em ponte (*Bridging Hydroxyl* – BH) (Zhai *et al.*, 2017). A presença destes sítios é interessante em aditivos GSR pois aumentam a acessibilidade de moléculas (sulfuradas ou não) aos sítios do tipo BH, que são sítios ácidos fortes de Brønsted que favorecem as reações de craqueamento. Oliveira e demais autores (2021a), estudando a transformação do 2-metiltiofeno em uma corrente de n-hexano sobre zeólita Beta micro e mesoporosa, observaram que a zeólita Beta mesoporosa obtida através de metodologia *top-down* apresentou um rendimento para H₂S de 71%, enquanto a microporosa, 35%. Este resultado foi atribuído ao aumento da difusão intracristalina e da acessibilidade aos sítios ácidos fortes de Brønsted promovida pela mesoporosidade gerada.

Além da estratégia de geração de mesoporosidade, a adição de metais pode levar ao favorecimento de reações de craqueamento. A incorporação de metais a superfícies das zeólitas promove modificações na força e na natureza dos sítios ácidos na superfície, que proporcionam um aumento na seletividade na adsorção a compostos tiofênicos, benzotiofênicos e dibenzotiofênicos (Aponte; Djaouadi; Lasa, 2014; Karakhanov *et al.*, 2016).

ADIÇÃO DE METAIS A ZEÓLITAS

A incorporação de íons e óxidos a superfície de zeólitas (micro e mesoporosas), peneiras moleculares e argilominerais favorecem um aumento da interação dos compostos organosulfurados aos aditivos. A atuação destes íons ou óxidos no mecanismo de craqueamento de compostos sulfurados a nível molecular é bastante desafiadora. Estudos indicam que estes atuam na ativação das ligações C-H e C-S dos tiofenos e seus derivados (Maksimov; Nekhaev, 2020). Pela teoria da densidade funcional (*Density*

Functional Theory - DFT), Wang e demais autores (2017) observaram que a ordem na capacidade adsorptiva ao tiofeno em sete metais foi: Cr>Mo>Co ≈ Ni> Cu> Au ≈ Ag. Os autores atribuíram este resultado à diferença entre o nível energético dos orbitais d em relação ao nível de energia de Fermi em que, quanto maior está diferença, mais forte será a adsorção do composto ao metal.

Estudos sobre a conversão catalítica do tiofeno em uma corrente de n-hexano com zeólita Beta modificada com magnésio observaram que a incorporação do Mg aumentou o número de sítios ácidos de Brønsted e a acidez total do catalisador (Santos *et al.*, 2018). Estas modificações favoreceram a seletividade para as reações de craqueamento e a diminuição das reações de isomerização na etapa de conversão do hidrocarboneto. Na conversão do tiofeno, a maior seletividade para TH promoveu a formação de H₂S.

Os metais de transição vêm sendo prospectados visando sua aplicação em processos de dessulfurização (Toutov *et al.*, 2017). As zeólitas Y e USY modificadas com íons de terras raras, utilizadas na transformação de alquiltiofenos, apresentaram uma maior formação de H₂S (Zu *et al.*, 2017). A incorporação destes íons promoveu a formação de sítios ácidos fortes de Brønsted que foram os preferenciais para reações de protonação e craqueamento dos alquiltiofenos, resultando na maior produção de H₂S.

Dos metais reportados na literatura, o zinco é o mais promissor. No estudo do craqueamento do tiofeno em uma corrente de n-hexano sobre uma zeólita Beta, a incorporação de 2% em massa de zinco (Zn/BEA) resultou em uma seletividade para H₂S de 95,5% enquanto na zeólita Beta foi de 88,3% (Santos *et al.*, 2019). No entanto, o aumento da concentração de zinco no catalisador para 8% (m/m) levou a maior formação de alquiltiofenos em detrimento de H₂S.

Os catalisadores e aditivos após um ciclo reativo são submetidos ao processo de regeneração. Nesta etapa, ocorre a combustão destes materiais com o objetivo de realizar a oxidação completa do coque. No entanto, devido à presença de vapor de água sob altas temperaturas, pode ocorrer

a desaluminação da estrutura, formando espécies de alumínio extra rede, aos quais podem reagir com os metais da superfície e formar espinélios (Cerqueira *et al.*, 2008). Os espinélios possuem alta capacidade adsorptiva a compostos sulfurados e modificam a natureza e força dos sítios ácidos dos aditivos e catalisadores de FCC.

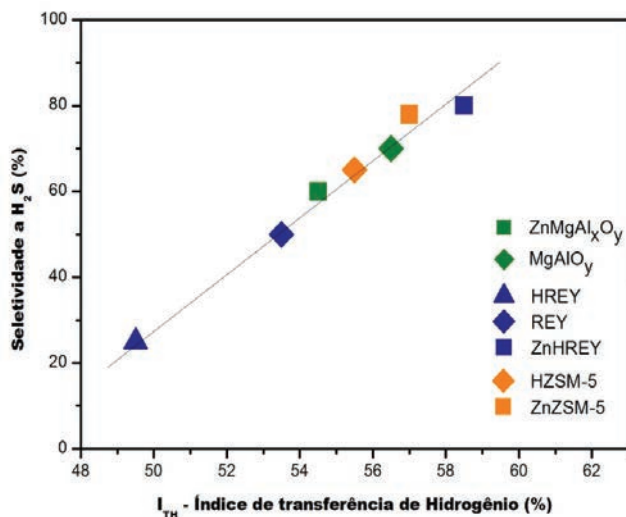
A FORMAÇÃO E ADIÇÃO DE ESPINÉLIOS

Espinélios são compostos que têm fórmula química geral AB_2X_4 em que A e B são cátions metálicos bivalentes e trivalentes, respectivamente, e X um ânion calcogênio. A natureza dos cátions e ânions e suas ocupações nos sítios tetraédricos ou octaédricos da rede influenciam diretamente nas propriedades estruturais e eletrônicas do suporte (Rafiq *et al.*, 2021). Estas características despertaram o interesse no estudo da incorporação de espinélios a catalisadores comerciais de FCC. A presença destes na superfície promove o aumento da acidez de Lewis, o que favorece a desulfurização *in situ*, devido ao caráter básico de Lewis dos compostos organosulfurados.

Espinélios de $Zn/Mg_4Al_2O_3$ incorporados a um catalisador de equilíbrio resultaram em uma redução de 21,7% no teor de enxofre na faixa da gasolina (Feng *et al.*, 2014). A adição dos espinélios de $CuAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ e $MgAl_2O_4$ a um catalisador comercial de FCC promoveu uma redução do teor de enxofre nos produtos líquidos de 15,5%, 14,1% e 11,0%, respectivamente (Karthikeyani *et al.*, 2017).

Estudos comparativos envolvendo a formação de espinélios e a incorporação de metais nas zeólitas ZSM-5 e Y mostraram a relação existente entre a seletividade a formação de H_2S com o índice de transferência de hidrogênio (I_{TH}) (Potapenko; Doronin; Sorokina, 2012). No Gráfico 1 é apresentado os resultados do craqueamento do 2-metiltofeno em uma corrente de n-undecano.

Gráfico 1 – Influência da reação de transferência de hidrogênio na seletividade para H₂S durante o craqueamento n-undecano com 2-metiltofeno



Fonte: adaptado de Potapenko e demais autores (2012).

Há uma tendência linear entre o índice de transferência de hidrogênio e a seletividade a formação de H₂S, sendo possível verificar que o efeito da TH é maior comparado ao da capacidade adsorptiva dos materiais. Os espinélios, apesar de possuírem uma maior acidez de Lewis, não foram os catalisadores mais seletivos a formação de H₂S. O melhor resultado foi o ZnHREY, que além de apresentar elevada acidez de Lewis e de Brønsted, possui elevada seletividade para a TH.

A busca por materiais com estas propriedades (alta capacidade adsorptiva e elevada seletividade para TH) despertou interesse na comunidade acadêmica para o estudo de diferentes materiais como as argilas lamelares catiônicas. Neste tipo de argila pode-se haver a introdução de metais buscando a otimização de suas propriedades texturais, estruturais e a modificação de sua natureza ácida a fim de direcionar seu uso como aditivos GSR.

ARGILAS LAMELARES CATIÔNICAS

As argilas lamelares catiônicas são sólidos inorgânicos que possuem elevada área específica, abundância natural, baixo custo, baixa toxicidade, maleabilidade funcional, entre outras características que despertam grande interesse químico para diversas utilidades (Buruga *et al.*, 2019). Devido a essas características, estudos recentes comprovam o potencial de aplicação de argilas em diversos processos como adsorventes e catalisadores (El-Sayed *et al.*, 2019; Šuhaj *et al.*, 2019).

Uma importante propriedade das argilas lamelares catiônicas é a atividade catalítica, a qual pode ser uma característica natural de alguns materiais argilosos, sendo esta otimizada através de processos de ativação ácida, troca catiônica ou deposição de espécies ativas na superfície do sólido (McCabe; Adams, 2013). Dessa forma, a partir da atividade catalítica fornecida pela presença de sítios ácidos superficiais, associada ao baixo custo e abundância natural desses materiais, estes podem ser estudados como aditivos de catalisadores de FCC visando a redução de espécies tiofênicas da carga.

Na transformação do 2-metiltiofeno em uma corrente de n-hexano sobre a argila KSF pilarizada, a força e natureza dos sítios ácidos influenciaram na formação de H_2S e de mercaptanas (Oliveira *et al.*, 2020). A produção destes é dependente da disponibilidade de hidrogênio proveniente das reações de TH dos hidrocarbonetos. As argilas que possuíam maior relação Brønsted/Lewis (B/L) favoreceram as reações de TH, a formação de H_2S e coque, enquanto, as de menor B/L produziram, preferencialmente, mercaptanas. O estudo desta reação sobre a argila KSF modificada com zinco mostrou que a introdução das espécies de zinco promoveu a diminuição da formação de coque na superfície da argila. Este resultado foi atribuído a redução do número de sítios ácidos de Brønsted que diminuiu a seletividade às reações de TH. O coque formado promoveu a desativação gradual da argila durante o tempo de reação (aproximadamente, 120 min) (Oliveira *et al.*, 2021b).

CONCLUSÕES

Os processos de dessulfurização podem ser ajustados para ocorrerem antes (pré-tratamento da carga), durante (*in situ*) ou após a unidade de FCC. O caminho mais promissor para se obter especificações de combustíveis com menor concentração de enxofre é a dessulfurização *in situ*. Nesta vertente, são utilizados aditivos aos catalisadores de FCC que irão atuar na transformação de compostos sulfurados presentes em frações de petróleo, diminuindo sua quantidade e o custo de tratamento com melhorias na emissão de gases nocivos ao ambiente e saúde humana. Desta forma, é possível formular o aditivo, variando as concentrações de zeólitas micro e mesoporosas, óxidos mássicos ou suportados, argilas pilarizadas e metais a depender das características do petróleo que é processado em cada refinaria.

REFERÊNCIAS

ALOTIBI, M. F. *et al.* ZSM-5 Zeolite Based Additive in FCC process: a review on modifications for improving propylene production. *Catalysis Surveys from Asia*, [Netherlands], v. 24, n. 1-10, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10563-019-09285-1>. Acesso em: 28 jan. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil). *Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*: 2019. Rio de Janeiro: ANP, 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2019>. Acesso em: 28 jan. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil). *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*: 2020. Rio de Janeiro: ANP, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2020>. Acesso em: 28 jan. 2023.

APONTE, Y.; DJAOUADI, D.; LASA, H. de. Selective adsorption of thiophene using a HIPZD additive in FCC. *Fuel*, [United Kingdom], v. 128, p. 71-87, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114001604?via%3Dihub>. Acesso em: 28 jan. 2023.

BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, [Netherlands], v. 79, n. 1-3, p. 145-163, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181104004445?via%3Dihub>. Acesso em: 28 jan. 2023.

BEE, S.-L. *et al.* Characterization of silylated modified clay nanoparticles and its functionality in PMMA. *Composites Part B: engineering*, [Netherlands], v. 110, p. 83-95, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836816312112?via%3Dihub>. Acesso em: 28 jan. 2023.

BOUDISSA, F. *et al.* Acid-treated clay catalysts for organic dye ozonation - Thorough mineralization through optimum catalyst basicity and hydrophilic character. *Journal of Hazardous Materials*, [Netherlands], v. 364, p. 356-366, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389418308641?via%3Dihub>. Acesso em: 28 jan. 2023.

BRUNET, S. *et al.* On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Applied Catalysis A: general*, [Netherlands], v. 278, n. 2, p. 143-172, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X04008397?via%3Dihub>. Acesso em: 28 jan. 2023.

BURUGA, K. *et al.* review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. *Journal of Hazardous Materials*, [Netherlands], v. 379, p. 1-27, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389419304959?via%3Dihub>. Acesso em: 28 jan. 2023.

CAN, F. *et al.* FCC gasoline sulfur reduction additives: mechanism and active sites. *Journal of Catalysis*, [United States], v. 249, n. 1, p. 79-92, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951707001443?via%3Dihub>. Acesso em: 28 jan. 2023.

CERQUEIRA, H. S. *et al.* Deactivation of FCC catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*, [Netherlands], v. 292, n. 1-2, p. 1-13, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116908002811?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

CHENG, W.-C. *et al.* Environmental fluid catalytic cracking technology. *Catalysis Reviews*, [United States], v. 40, n. 1-2, p. 39-79, 1998. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614949808007105>. Acesso em: 25 out. 2023.

CLOUGH, M. *et al.* Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking.

Microporous and Mesoporous Materials, [Netherlands], v. 254, p. 45-58, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138718111730238X?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

CORMA, A. *et al.* On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking. *Applied Catalysis A: general*, [Netherlands], v. 208, n. 1-2, p. 135-152, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X00006931?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

DEHGHAN, R.; ANBIA, M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: a review. *Fuel Processing Technology*, [Netherlands], v. 167, p. 99-116, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382017301637?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

DEL RIO, D.; BASTOS, R.; SEDRAN, U. Commercial additives for sulfur control in FCC gasoline: overall analysis of their impact on LCO and gasoline. *Catalysis Today*, [Netherlands], v. 213, p. 206-210, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113002502?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

EL-SAYED, M. E. A. *et al.* Assessment of clay mineral selectivity for adsorption of aliphatic/aromatic humic acid fraction. *Chemical Geology*, [Netherlands], v. 511, p. 21-27, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254119300841?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). EPA Sets Tier 3 Motor Vehicle Emission and Fuel Standards. EPA, Michigan, 2014. EPA-420-F-14-009. Regulations for Emissions from Vehicles and Engines. Disponível em: <https://www.epa.gov/regulations-emissions-vehicles-and-engines/final-rule-control-air-pollution-motor-vehicles-tier-3>. Acesso em: 25 out. 2023.

EUROPEAN COMMISSION. *Towards a monitoring and outlook framework for the zero pollution ambition*. Brussels, 12 May 2021. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52021SC0141>. Acesso em: 25 out. 2023.

FENG, R. *et al.* The effects of magnesium of Zn-Mg-Al additives on catalytic cracking of VGO and in situ reduction of sulfur in gasoline. *Applied Petrochemical Research*, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 329-336, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13203-014-0068-8>. Acesso em: 25 out. 2023.

GACKOWSKI, M.; DATKA, J. Acid properties of hierarchical zeolites Y. *Molecules*, Berlin, v. 25, n. 5, p. 1044, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/5/1044>. Acesso em: 25 out. 2023.

GACKOWSKI, M. *et al.* Spectroscopic IR and NMR studies of hierarchical zeolites obtained by desilication of zeolite Y: optimization of the desilication route. *Microporous and Mesoporous Materials*, [Netherlands], v. 281, p. 134-141, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181119301301?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

GOKAK, D. T. *et al.* *Sulfur reduction catalyst additive composition in fluid catalytic cracking and method of preparation thereof*. Titular: Bharat Petroleum Corp Ltd. US20130081980A1. Depósito: 1 out. 2012. Concessão: 4 abr. 2013. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US20130081980>. Acesso em: 25 out. 2023.

GONG, Y. *et al.* Deep desulfurization of gasoline using ion-exchange zeolites: Cu(I)- and Ag(I)-beta. *Fuel Processing Technology*, [Netherlands], v. 90, n. 1, p. 122-129, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382008002178?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

GUPTA, A. K.; IBRAHIM, S.; AL SHOAIBI, A. Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases. *Progress in Energy and Combustion Science*, [United Kingdom], v. 54, p. 65-92, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128515300526?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

HAMDI, N.; BEN MESSAOUD, I.; SRASRA, E. Production of geopolymer binders using clay minerals and industrial wastes. *Comptes Rendus Chimie*, [France], v. 22, n. 2-3, p. 220-226, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074818302777?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

HAN, Y. *et al.* Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum. *Fuel*, v. 221, n. 2, p. 144-158, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118302941?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

JAF, Z. N. *et al.* Hydrodesulfurization of Thiophene over Γ -Mo₂N catalyst. *Molecular Catalysis*, [Netherlands], v. 459, p. 21-30, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468823118302670?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

KABALAN, I. *et al.* New generation of Zeolite materials for environmental applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, Washington, D.C., v. 120, n. 5,

p. 2688-2697, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b10052>. Acesso em: 25 out. 2023.

KARAKHANOV, E. A. *et al.* Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM-41 for sulfur removal. *Fuel Processing Technology*, [Netherlands], v. 153, p. 50-57, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016303320?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

KARTHIKEYANI, A. V. *et al.* Catalyst additive composition for reduction of sulfur in gasoline. Depositante: Indian Oil Corporation Limited. US n. 10,787,613 - B2. Depósito: 11 mar. 2019. Concessão: 12 set. 2019. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/ea/6d/94/eaac8a31a157a/US10787613.pdf>. Acesso em: 25 out. 2023.

KARTHIKEYANI, A. V. *et al.* In situ FCC gasoline sulfur reduction using spinel based additives. *International Journal of Hydrogen Energy*, [United Kingdom], v. 42, n. 42, p. 26529-26544, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917331610?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

LEE, K. X.; VALLA, J. A. Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review. *Reaction Chemistry & Engineering*, [s. l.], v. 4, n. 8, p. 1357-1386, 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/RE/C9RE00036D>. Acesso em: 25 out. 2023.

LEE, K. X.; VALLA, J. A. Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels. *Applied Catalysis B: environmental*, [Netherlands], v. 201, p. 359-369, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316306269?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

LIU, H. *et al.* A novel method for ultra-deep desulfurization of liquid fuels at room temperature. *Chemical Engineering Journal*, [Netherlands], v. 317, p. 1092-1098, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717300979?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

MADDULURI, V. R. *et al.* Unique Lewis and Bronsted acidic sites texture in the selective production of tetrahydropyran and oxepan from 1,5-pentanediol and 1,6-hexanediol over sustainable red brick clay catalyst. *Heliyon*, [s. l.], v. 5, n. 2, e01212, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844018322229?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

MAKSIMOV, A. L.; NEKHAEV, A. I. Complexation of thiophene compounds with transition metals as the key to understanding the mechanisms of desulfurization

of petroleum products (Review). *Petroleum Chemistry*, [Virgin Islands], v. 60, n. 2, p. 155-165, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S0965544120020073>. Acesso em: 25 out. 2023.

MALONE, W.; KADEN, W.; KARA, A. Exploring thiophene desulfurization: the adsorption of thiophene on transition metal surfaces. *Surface Science*, [Netherlands], v. 686, n. 3, p. 30-38, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602819301001?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

MARAFI, A.; ALBAZZAZ, H.; RANA, M. S. Hydroprocessing of heavy residual oil: opportunities and challenges. *Catalysis Today*, [Netherlands], v. 329, p. 125-134, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586118312069?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

MCCABE, R. W.; ADAMS, J. M. Clay minerals as catalysts. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (ed.). *Developments in clay science*. 2nd. ed. [S. l.]: Elsevier, 2013. v. 5, p. 491-538. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780080982595000196?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

NEWSAM, J. M. *et al.* Structural characterization of zeolite beta. *Proceedings of the Royal Society of London. A: mathematical and physical sciences*, [s. l.], v. 420, n. 1859, p. 375-405, 1988. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1988.0131>. Acesso em: 25 out. 2023.

OLIVEIRA, A. A. de *et al.* Mesoporous HBeta zeolites application in the desulfurization of 2-methylthiophene. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, [Netherlands], n. 132, 2021a. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11144-020-01921-6>. Acesso em: 25 out. 2023.

OLIVEIRA, M. L. de *et al.* 2-Methylthiophene reactions on modified KSF clays. *Molecular Catalysis*, [Netherlands], v. 493, p. 1-9, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468823120303485?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

OLIVEIRA, M. L. de *et al.* Estudo da argila KSF e KSF impregnada com zinco visando reações de dessulfurização via craqueamento catalítico. In: ANDRADE, D. F. (ed.). *Processos químicos e biotecnológicos*. Belo Horizonte: Poisson, 2021b. v. 7, p. 20-30. Disponível em: https://www.poisson.com.br/livros/quimica/volume7/Proc_Quimicos_vol7.pdf. Acesso em: 25 out. 2023.

PENZIEN, J. *et al.* Generation and characterization of well-defined Zn²⁺ lewis acid sites in ion exchanged zeolite BEA. *Journal of Physical Chemistry B*, [Washington,

D.C.], v. 108, n. 13, p. 4116-4126, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0373043>. Acesso em: 25 out. 2023.

PIMERZIN, A. A. *et al.* Comparable investigation of spillover and cobalt promoter effects in CoMoS/CoSx/SiO₂ catalysts for selective hydrotreating of model FCC gasoline. *Fuel Processing Technology*, [Netherlands], v. 156, p. 98-106, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016307834?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

POTAPENKO, O. V. *et al.* Effect of the acid-base properties of additives for a cracking catalyst on the sulfur content in liquid products. *Catalysis in Industry*, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 151-156, 2011. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S2070050411020140>. Acesso em: 25 out. 2023.

POTAPENKO, O. V.; DORONIN, V. P.; SOROKINA, T. P. Influence of [H] Donating Activity of Hydrocarbons on Transformations of Thiophene Compounds under Catalytic Cracking Conditions. *Petroleum Chemistry*, [s. l.], v. 52, n. 1, p. 55-59, 26 jan. 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S0965544112010082>. Acesso em: 25 out. 2023.

POTAPENKO, O. V. *et al.* Hydrogen transfer in transformations of olefin and thiophene compounds for the refining of gasoline fractions. *Fuel Processing Technology*, [Netherlands], v. 128, p. 251-256, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382014003257?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

POTAPENKO, O. V. *et al.* Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. *Applied Catalysis B: environmental*, [Netherlands], v. 117-118, p. 177-184, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731200015X?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

POTAPENKO, O. V. *et al.* Special features of cyclohexane cracking over dual-zeolite catalysts in the presence of sulfur and nitrogen compounds. *Petroleum Chemistry*, [s. l.], v. 60, n. 4, p. 490-498, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S0965544120040131>. Acesso em: 25 out. 2023.

QIU, L.; ZOU, K.; XU, G. Investigation on the sulfur state and phase transformation of spent and regenerated S zorb sorbents using XPS and XRD. *Applied Surface Science*, [Netherlands], v. 266, p. 230-234, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212021319?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

RAFIQ, M. A. *et al.* Structural, electronic, magnetic and optical properties of AB₂O₄ (A = Ge, Co and B = Ga, Co) spinel oxides. *Materials Chemistry and Physics*, [Netherlands], v. 257, e123794, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058420311536?via%3Dihub>. Acesso em: 25 out. 2023.

SANTOS, R. C. *Craqueamento catalítico do tiofeno sobre zeólita beta modificada com zinco*. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/29380>. Acesso em: 25 out. 2023.

SANTOS, R. C. *et al.* Thiophene cracking on zinc modified beta zeolite. *Molecular Catalysis*, [Netherlands], v. 470, n. 4, p. 112-119, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468823119301464?via%3Dihub>. Acesso em: 20 out. 2023.

SANTOS, R. C. *et al.* Thiophene cracking using magnesium modified beta zeolite. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 378-382, 2018. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jceec/article/view/2563>. Acesso em: 20 out. 2023.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, [s. l.], v. 42, n. 9, p. 4004-4035, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/CS/C2CS35330J>. Acesso em: 20 out. 2023.

SHAN, H. H. *et al.* Mechanistic studies on thiophene species cracking over USY zeolite. *Catalysis Today*, [Netherlands], v. 77, n. 1-2, p. 117-126, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586102002389?via%3Dihub>. Acesso em: 20 out. 2023.

SIDDIQUI, M. A. B.; AITANI, A. M. FCC Gasoline sulfur reduction by additives: a review. *Petroleum Science and Technology*, [s. l.], v. 25, n. 3, p. 299-313, 2007. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/LFT-200063072>. Acesso em: 20 out. 2023.

SIDDIQUI, M. A. B. *et al.* Sulfur reduction in FCC gasoline using catalyst additives. *Applied Catalysis A: general*, [Netherlands], v. 303, n. 1, p. 116-120, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X0600086X?via%3Dihub>. Acesso em: 20 out. 2023.

SMIRNIOTIS, P. G.; RUCKENSTEIN, E. Comparison of the performance of ZSM-5, β Zeolite, Y, USY, and their composites in the catalytic cracking of n-Octane,

2,2,4-trimethylpentane, and 1-Octene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, [s. l.], v. 33, n. 4, p. 800-813, 1994. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00028a004>. Acesso em: 20 out. 2023.

SRIVASTAVA, V. C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *RSC Advances*, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 759-783, 2012. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/RA/C1RA00309G>. Acesso em: 20 out. 2023.

ŠUHAIJ, P. *et al.* Catalytic gasification of refuse-derived fuel in a two-stage laboratory scale pyrolysis/gasification unit with catalyst based on clay minerals. *Waste Management*, [United States], v. 85, p. 1-10, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18307372?via%3Dihub>. Acesso em: 20 out. 2023.

TALEBIAN-KIAKALAEI, A.; TARIGHI, S. Synthesis of hierarchical Y and ZSM-5 zeolites using post-treatment approach to maximize catalytic cracking performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, [Korea], v. 88, p. 167-177, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X20301787?via%3Dihub>. Acesso em: 20 out. 2023.

TOMIĆ, M. *et al.* Polyamidoamine as a clay modifier and curing agent in preparation of epoxy nanocomposites. *Progress in Organic Coatings*, [Netherlands], v. 131, n. 1, p. 311-321, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944018312487?via%3Dihub>. Acesso em: 12 jun. 2023.

TOUTOV, A. A. A potassium tert-butoxide and hydrosilane system for ultra-deep desulfurization of fuels. *Nature Energy*, [s. l.], n. 2, e17008, p. 1-7, 2017.

VALLA, J. A.; LAPPAS, A. A.; VASALOS, I. A. Catalytic cracking of thiophene and benzothiophene: mechanism and kinetics. *Applied Catalysis A: general*, [Netherlands], v. 297, n. 1, p. 90-101, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X05006770?via%3Dihub>. Acesso em: 14 mar. 2023.

WANG, L. *et al.* Screening of active metals for reactive adsorption desulfurization adsorbent using density functional theory. *Applied Surface Science*, [Netherlands], v. 399, p. 440-450, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216326010?via%3Dihub>. Acesso em: 12 jun. 2023.

YUAN, M. *et al.* Porous clay heterostructures (PCHs) modified with copper ferrite spinel as catalyst for SCR of NO with C₃H₆. *Chemical Engineering Journal*,

[Netherlands], v. 375, p. 1-10, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719314858?via%3Dihub>. Acesso em: 12 jun. 2023.

ZHAI, D. *et al.* A first-principles evaluation of the stability, accessibility, and strength of Brønsted acid sites in zeolites. *Journal of Catalysis*, [United States], v. 352, p. 627-637, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951717302427?via%3Dihub>. Acesso em: 14 mar. 2023.

ZHANG, K.; OSTRAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. *Catalysis Today*, [Netherlands], v. 264, p. 3-15, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586115004927?via%3Dihub>. Acesso em: 14 mar. 2023.

ZU, Y. *et al.* Insight into the correlation between the adsorption-transformation behaviors of methylthiophenes and the active sites of zeolites Y. *Applied Catalysis B: environmental*, [Netherlands], v. 203, p. 96-107, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316307718?via%3Dihub>. Acesso em: 14 mar. 2023.

CAPÍTULO 10

DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM PETRÓLEO E COMBUSTÍVEIS DERIVADOS

UMA VISÃO CRÍTICA COM BASE EM PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

VALDINEI SANTOS DE SOUZA
MARCOS DE ALMEIDA BEZERRA
LEONARDO SENA GOMES TEIXEIRA

INTRODUÇÃO

O controle da concentração de metais em combustíveis derivados de petróleo é de particular interesse econômico e ambiental (Souza *et al.*, 2019a). Sabe-se que a presença de metais, tais como Ni e V, em combustíveis podem causar dificuldades técnicas e elevar os custos no processo de craqueamento. Além disso, a presença de metais nos combustíveis pode provocar a corrosão e a diminuição do desempenho dos motores. (Amorim *et al.*, 2007; Brandão *et al.*, 2007; Duyck *et al.*, 2007). Em adição aos prejuízos financeiros causados pela contaminação de metais nos combustíveis, os impactos ambientais e as questões de saúde são motivos de

preocupação. É de interesse da indústria do petróleo o desenvolvimento de tecnologias para o controle de seus processos e o atendimento legal às agências reguladoras específicas.

O vanádio ocorre naturalmente numa variedade de formas incluindo óxidos de vanádio e compostos organometálicos. Altas concentrações de vanádio podem estar presentes no petróleo bruto, combustíveis, óleos lubrificantes, alguns carvões e lenhites (Souza *et al.*, 2019b). A concentração de vanádio encontrado no petróleo pode ser usada para sua classificação como óleo cru leve ou óleo cru pesado, uma vez que, óleos brutos pesados, normalmente, possuem teores mais elevados de vanádio em relação aos óleos brutos mais leves (Zuliani, 2016). Os óleos pesados se distinguem pelo seu alto teor de compostos resinosos, asfaltenos e presença de heteroátomos, tais como: enxofre, nitrogênio e oxigênio, mas também por elevadas concentrações de vanádio e níquel (Yakubova *et al.*, 2018). A diferença entre as concentrações de vanádio entre óleos leves e pesados pode variar na ordem de 10 a 100 vezes. Sugiyama e Williams-Jones (2018) encontraram concentrações na faixa de 12,0 mg kg⁻¹ para óleos leves de API 26,6 e 104 mg kg⁻¹ para óleos pesados de API 8,5. Em óleos betuminosos canadenses, são encontradas concentrações de vanádio na ordem de 225 mg kg⁻¹. Óleos leves do Oriente Médio apresentam cerca de 10 mg kg⁻¹ de vanádio, enquanto alguns óleos crus da Venezuela podem chegar a 1400 mg kg⁻¹. Apesar do vanádio ser um elemento indesejável no petróleo, sua abundância nas frações pesadas de petróleo torna esse material uma importante fonte secundária de obtenção deste elemento. Resíduos de caldeiras e cinzas de incineração do processo de refino do petróleo podem conter quantidades de vanádio superiores aos encontrados em fontes minerais deste elemento, sendo fontes relevantes para suprir as demandas mundiais deste metal (Ribeiro Filho, 2005). Por outro lado, a queima de petróleo e derivados libera vanádio, entre outros metais e substâncias, para a atmosfera, que pode se depositar na água ou solo.

A exposição ao vanádio é um risco potencial à saúde humana. Os cientistas ambientais declararam vanádio como um poluente químico potencialmente perigoso que pode afetar o desenvolvimento das plantas,

culturas e todo o sistema agrícola (Sturini *et al.*, 2010). Há casos de envenenamento de vanádio, frequentemente, reconhecido por sintomas tais como depressão nervosa, tosse, vômitos, diarreia e anemia. O vanádio aumenta o risco de câncer de pulmão que são, por vezes, fatais (Ahmed; Banoo, 1999).

Na indústria do petróleo, a determinação de espécies inorgânicas é muito importante porque pode fornecer informações químicas e geológicas sobre a origem do petróleo bruto, sua migração e sua qualidade. Dentre os metais de transição presentes no petróleo, a determinação de vanádio é muito importante porque ele é um poluente perigoso, e provoca o envenenamento catalítico durante o processo de craqueamento do petróleo (Al-Swaidan, 1996). O vanádio deposita-se sobre a superfície do catalisador durante as operações de craqueamento reduzindo a sua atividade e seletividade, aumentando a produção de coque, e diminuindo a produção de butano-butileno (Aliakbari *et al.*, 2014). As frações mais pesadas dos óleos possuem maiores concentrações de metais, principalmente, vanádio e níquel, que desativam o catalisador irreversivelmente (Kohli *et al.*, 2016; Shang *et al.*, 2016). Dessa forma, estudos sobre as informações existentes e as tecnologias disponíveis para determinação de vanádio em petróleo e seus derivados, em especial combustíveis, são importantes para auxiliar na mitigação do problema.

Uma importante ferramenta para investigação do estado da arte e a predição da maturidade tecnológica associada a um determinado tema é a prospecção tecnológica. Ainda que seja pouco aplicada nos trabalhos científicos, esta ferramenta permite gerar informações úteis para a tomada de decisão frente aos caminhos da produção tecnológica e científica. Uma busca de anterioridade, ou mapeamento patentário, permite avaliar o grau de maturidade da tecnologia buscada, bem como saber se já foi desenvolvida, se já foi testada em ambiente de laboratório, em campo ou até mesmo se já está sendo utilizada na sociedade. Tais conhecimentos auxiliam a tomada de decisão para produção da qualidade e inovação na pesquisa. Estudos de prospecção permitem atender as demandas específicas de mercado ou necessidades da sociedade, promovendo o preenchimento de

possíveis lacunas tecnológicas, até mesmo gerando adaptações de tecnologias preexistentes (Quintella *et al.*, 2011; Amparo; Ribeiro; Guaiero, 2012).

Neste trabalho, realizou-se a prospecção de publicações, seja na forma de patentes ou artigos, destinadas ao desenvolvimento de métodos ou dispositivos com a finalidade de determinar os teores de vanádio em petróleo e seus combustíveis derivados. Para isso, pesquisou-se artigos e patentes nos *sites* Web of Science, Espacenet e Orbit Intelligence relacionados com a aplicação de metodologias para a determinação de vanádio e outras substâncias em petróleo e seus derivados para demonstrar o cenário atual do desenvolvimento tecnológico para as análises de petróleo. A partir do presente estudo, é possível direcionar pesquisas futuras no tema para o setor de petróleo e gás, principalmente, para o preenchimento de possíveis lacunas científicas e tecnológicas.

METODOLOGIA DE PROSPECÇÃO

A prospecção de patentes foi realizada pela busca específica de palavras e códigos na base de dados do escritório europeu de patentes - Espacenet e também no *software* Orbit Intelligence. A escolha das palavras-chave e códigos se deram a partir da necessidade de gerar o maior número de documentos possíveis relacionados ao tema de interesse. Na Tabela 1, é apresentado o escopo de prospecção utilizado para obter informações sobre a determinação de vanádio em petróleo e alguns derivados. As buscas foram realizadas no período de novembro de 2020 a janeiro de 2021, utilizando a base de dados da European Patent Office (EPO) e o Cooperative Patent Classification (CPC). As buscas por termos individuais foram realizadas com palavras truncadas (*) para retorno de grafias semelhantes no campo de *Text field* > *title*. Para buscas conjugadas entre palavras, o levantamento foi feito na base de dados utilizando o operador booleano “and”, aplicando a mesma restrição de pesquisa em *Text field* > *title*. Os códigos foram extraídos das patentes encontradas com o tema de interesse e filtrados conforme sua classificação hierárquica. Para as

buscas conjugadas por palavras e códigos, foram utilizados o campo de *title* e CPC.

Tabela 1 - Escopo de prospecção de patentes utilizado para produção dos resultados sobre a determinação de vanádio em petróleo e alguns derivados

Linha	vanadium*	fuel*	metals*	determination*	crude oil*	petroleum*	G01N33/00	G01N33/2835	G01N2033/0019	ESPACENET	Orbit
1		X								380 643	377008
2			X							38 972	38604
3						X				30 283	36246
4	X									12 811	12597
5					X					8 175	8670
6							X			3 692	3524
7								X		561	569
8	X				X					8	11
9	X					X				71	79
10								X		60	59
11	X	X								33	75
12	X							X		3	3
13	X	X	X							0	0
14	X	X	X	X						0	0
15	X							X		0	0

Fonte: elaborada pelos autores.

Os códigos foram classificados de acordo com a seguinte hierarquia:

G: Física, G01 Medição e Testes;

G01N33/00: Investigação ou análise de materiais por métodos específicos não cobertos pelos grupos anteriores;

G01N33/2835: Substâncias específicas contidas no óleo ou combustível;

G01N2033/0019: Por pré-concentração.

Os termos e códigos foram combinados para gerar o maior número de resultados relacionados com o tema. O código G01N33/2835 produziu um resultado de 569 patentes, já excluídos replicatas e documentos não patentes, se referindo à investigação ou análise de materiais por métodos específicos de substâncias específicas contidas no óleo ou combustível. O tamanho médio de família de patentes encontrada foi igual a 3 famílias. A estratégia da linha 9, apresentada na Tabela 1, retornou 79 resultados. Desta forma, as linhas 7 e 9 foram combinadas com o operador booleano “or” e as patentes foram exportadas e suas informações foram analisadas estatisticamente. Para o estudo da maturidade científica, artigos científicos foram buscados na plataforma Web of Science, utilizando os termos específicos encontrados com frequência nas patentes baixadas. Os resultados numéricos foram correlacionados com os resultados encontrados na busca por patentes.

RESULTADOS

As buscas realizadas na base de dados da Espacenet e no *software* Orbit Intelligence retornaram resultados muito semelhantes para cada termo de busca. Dessa forma, os dados gerados pelo Orbit Intelligence foram escolhidos devido à grande capacidade analítica da plataforma e produção gráfica adequada. As pesquisas no campo de título pelos termos *vanadium**, *fuel**, *metals** e *petroleum** retornaram resultados com grande número de patentes, conforme pode ser visto na Tabela 1. Esses resultados foram considerados inadequados para a busca porque não apresentam especificidade no tema de interesse. O uso de operadores booleanos, tais como “and” e “or”, permitiu combinar os termos de busca de forma mais adequada para a estratégia. Individualmente, os termos *vanadium** e *petroleum** geraram resultados de 12597 e 36246 patentes, respectivamente.

A combinação dos termos *vanadium** and *petroleum** retornou 79 patentes, dos quais apenas 9 patentes ainda estão em vigor. Um alto índice de patentes mortas, neste caso 88,6%, pode indicar: a falta de interesse na área (devido à acomodação do setor produtivo em relação às tecnologias já consolidadas); ser indicativo de um tema antigo, cujas soluções

tecnológicas já foram contempladas pelas novas patentes; ou representar um cenário de necessidade de inovação do tema. O número de patentes na busca combinada é relativamente pequeno comparado com o número de patentes de seus termos isolados, o que pode indicar uma lacuna tecnológica a ser preenchida neste setor.

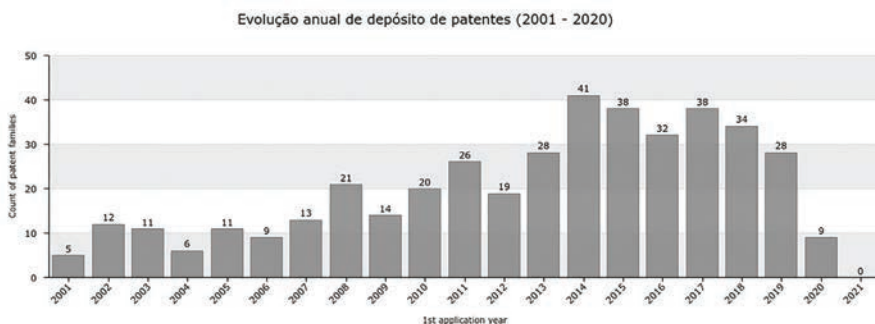
As estratégias em que mais de um termo é combinado, tais como as linhas 10 a 15 (Tabela 1), resultaram em um baixo número de patentes ou até mesmo a inexistência destas. O código G01N33/00 refere-se à investigação ou análise de materiais por métodos específicos e retornou 3524 patentes. O código G01N2033/0019 refere-se aos métodos que utilizam pré-concentração e foram encontradas 33 patentes. Nenhuma destas patentes diz respeito ao elemento vanádio. O código G01N33/2835 refere-se à investigação ou análise de materiais por métodos específicos de substâncias específicas contidas no óleo ou combustível e foram encontradas 569 patentes. Quando este código foi cruzado com o termo “*vanadium*” apenas 3 patentes foram encontradas. Desta forma, as linhas 7 e 9 (Tabela 1) foram combinadas com o operador “*or*” para gerar o somatório das duas buscas. O resultado encontrado foi de 645 patentes dos quais, 54,3% são patentes mortas (expiradas, prescritas ou revogadas) e 45,7% ainda estão em vigor. O tamanho médio de famílias de patentes foi igual a 3. As principais informações contidas nas patentes foram extraídas e tratadas estatisticamente.

Uma investigação do número de depósito de patentes ao longo do tempo foi realizada entre os anos de 2001 e 2020. No Gráfico 1, é mostrada uma tendência crescente dos depósitos destas patentes, atingindo o pico no ano de 2014. Observa-se uma estabilização nos anos seguintes com uma queda brusca em 2020. Desta forma, pode-se observar, pelo menos, dois diferentes períodos vividos no cenário patentário relacionado ao tema estudado. O primeiro período é caracterizado por uma fase de crescimento quase que exponencial, atingindo o máximo em 2014, indicando um período de grande interesse do setor. Não é possível afirmar que houve uma corrida tecnológica dos inventores no campo de aplicação, mas o aumento significativo das publicações sugere engajamento na área e possível aumento em investimentos em pesquisa e desenvolvimento

(P&D) para o setor. Neste mesmo período, os EUA ampliaram em 60% seus investimentos em tecnologia para a produção de óleo a partir de xisto. Os EUA contribuíram com 55% das patentes produzidas neste período.

O segundo cenário nas tendências dos depósitos de patentes é refletido no período após o ano de 2014 com uma estabilização no número de patentes e um declínio no ano de 2020. Esse resultado nos leva a sugerir que houve um fluxo de pedidos de patentes mais ou menos constante, sem muita seletividade nesses pedidos ou um engajamento reduzido pelo setor. No ano de 2014, o setor de petróleo e gás vivenciou uma crise com quedas sucessivas no preço do barril. Os preços do petróleo passaram a declinar drasticamente, sofrendo variações de US\$ 114 a US\$ 46 por barril em apenas um semestre. As flutuações continuaram mostrando uma tendência de declínio, com o preço tendo chegado a US\$ 27 por barril em janeiro de 2016 (Pedrosa; Corrêa, 2016). O reflexo desta crise econômica pode ser observado na estagnação no número de depósito das patentes no período de 2014 a 2019. É comum que, neste cenário, companhias de petróleo e empresas ligadas ao setor se engajem em revisar as suas estratégias de exploração e produção e, principalmente, na reavaliação de investimentos em P&D. Os desdobramentos deste cenário podem aparecer nas tendências temporais dos depósitos das patentes, como o que ocorreu no ano de 2020. É válido considerar que o baixo número de depósitos de patentes no ano de 2020 tenha correlação com a crise mundial instaurada pela pandemia do vírus SARS-CoV-2, também chamada de pandemia da covid-19, que se iniciou em dezembro de 2019. O estabelecimento de medidas protetivas em todo o mundo, tais como o isolamento social, protocolos de higiene dentre outras, modificaram intensamente a dinâmica de muitos setores da indústria, universidades e laboratórios, que de forma direta também afetou a produção científica e tecnológica nas mais diversas áreas. Abre-se algumas exceções para os setores da saúde e agronegócio, que de certa forma foram poucos afetados. Esse efeito de redução no depósito de patentes no ano de 2020 também foi percebido em outras buscas relacionadas à códigos de classificação de áreas como química e física.

Gráfico 1 - Evolução temporal de depósitos das patentes relacionadas à determinação de vanádio e outros metais e substâncias em óleos ou combustíveis nos últimos 20 anos



Fonte: elaborado pelos autores com dados obtidos pelo Questel Orbit (2021).

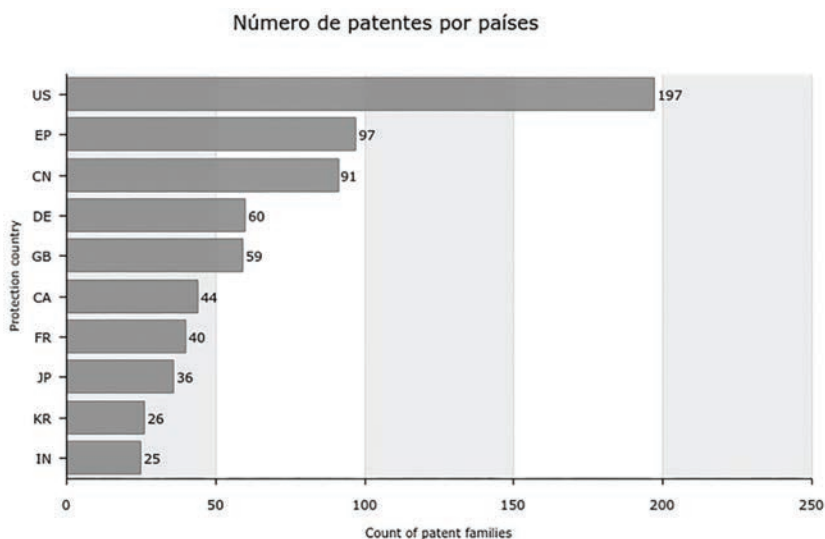
Também foi avaliado o número de depósito das patentes por países. No Gráfico 2, são mostrados os 9 países e a organização EP – Organização Europeia de Patentes (OPE/EPO) que detêm os maiores número das patentes depositadas dentro do tema abordado. Os EUA, claramente, detêm o domínio da tecnologia na área estudada e aparecem com 197 famílias de patentes. Logo depois, a EP, China, Alemanha e Reino Unido com 97, 91, 60 e 59, respectivamente.

O consumo mundial de petróleo cresceu 0,8 milhão de b/d (barris/dia) no ano de 2015, e 0,9 milhões de b/d em 2019. No entanto, esses crescimentos foram 0,9% menor que a média dos últimos 10 anos de 1,33% aa. Os EUA registraram o maior crescimento no mundo (1,6 milhão b/d), tornando-se o primeiro país a aumentar a produção em pelo menos 1 milhão de b/d em três anos consecutivos em 2015. No entanto, em 2019 a produção mundial de petróleo caiu 60 mil b/d. Nem a superprodução dos EUA (1,7 milhão b/d) conseguiu compensar o declínio na produção da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) (-2 milhões b/d), nem as quedas acentuadas no Irã (-1,3 milhão b/d), Venezuela (-560 mil b/d) e Arábia Saudita (-430 mil b/d). A Arábia Saudita apresentou-se como o maior produtor de petróleo do mundo em 2015 (BP, 2020). O crescimento global foi liderado pela China, onde a demanda cresceu 680

mil b/d, o maior aumento no país desde 2015. A China, em 2019, liderou a capacidade de refino de petróleo no mundo e foi a exceção frente ao declínio dos outros países.

Em 2015, os EUA apresentaram a maior capacidade entre os países em refinar petróleo, alcançando cerca de 23% da capacidade mundial. Os altos investimentos nesse seguimento podem ter impulsionado as pesquisas e desenvolvimento de tecnologias para a análise química do petróleo e seus derivados e por isso os dois países aparecem como os maiores detentores das patentes analisadas. Ao observar em quais países as patentes são depositadas prioritariamente, observa-se, no Gráfico 3, que há um grande interesse dos requerentes em registrar suas patentes, principalmente, nos EUA, seguido de China e Canadá. Esses países são escolhidos, além da EP e WO, porque são nichos muito competitivos do setor e compreendem, desta forma, uma estratégia melhor de proteção das patentes.

Gráfico 2 - Número de patentes depositadas por países relacionadas à determinação de vanádio e outros metais e substâncias em óleos ou combustíveis

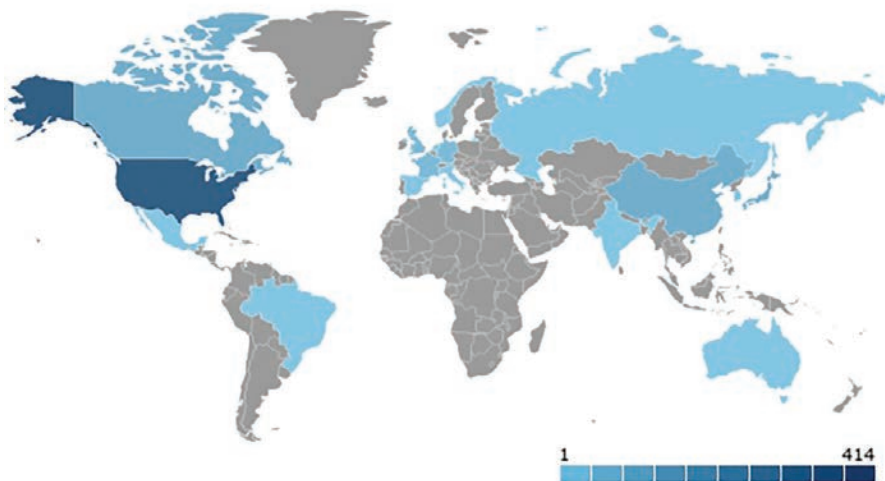


Fonte: elaborado pelos autores com dados obtidos pelo Questel Orbit, 2021.

Códigos dos países: Estados Unidos da América (US); Organização Europeia de Patentes (OPE/EPO) (EP); China (CN); Alemanha (DE); Reino Unido (GB); Canadá (CA); França (FR); Japão (JP); República da Coreia (KR); Índia (IN); Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI/WIPO).

Gráfico 3 – Países de depósitos prioritários das patentes relacionadas à determinação de vanádio e outros metais e substâncias em óleos ou combustíveis (sem EP e WO)

Países de publicação das patentes (sem EP and WO)

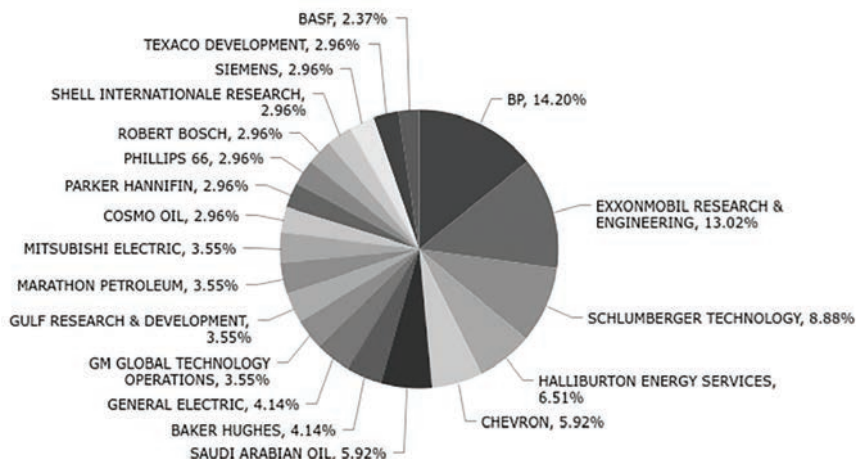


Fonte: elaborado pelos autores com dados obtidos pelo Questel Orbit, 2021.

No Gráfico 4, são elencados os principais requerentes das patentes baixadas. Destacam-se as empresas British Petroleum (BP) com 24 patentes; ExxonMobil Research & Engineering, 22 patentes; Schlumberger Technology, 15 patentes; Halliburton Energy Services, 11 patentes; e a Chevron com 10 patentes. A BP, que detém o maior número das patentes relacionadas a análise de substâncias químicas no petróleo e derivados, é uma empresa multinacional britânica que opera em todos os setores de petróleo e gás. É uma das sete “*supermajors*” que, juntamente com a Chevron, Eni, ExxonMobil, Royal Dutch Shell, Total SA e Conoco Phillips, forma o bloco das maiores empresas de petróleo e gás de capital aberto do mundo. São exatamente os altos investimentos em P&D, diversificação do seu campo de atuação, incluindo exploração, produção, refino, distribuição, comercialização, geração, comercialização de energia e a busca

pelo domínio tecnológico destas áreas que fazem essas empresas se destacarem no número de patentes.

Gráfico 4 - Principais requerentes das patentes relacionadas à determinação de vanádio e outros metais e substâncias em óleos ou combustíveis



Fonte: elaborado pelos autores com dados obtidos pelo Questel Orbit, 2021.

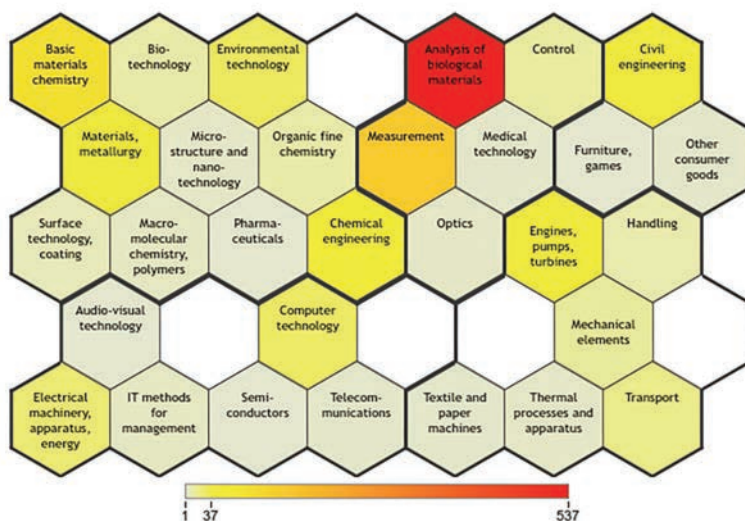
As patentes estão relacionadas à análise de substâncias específicas, incluindo o vanádio. Das 22 patentes requeridas pela BP, 17 estão diretamente relacionadas a métodos para remoção de vanádio e outros elementos do petróleo ou derivados. O aumento do número de patentes ao longo do tempo também coincide com a corrida pela produção de energias limpas e alternativas para a mitigação dos efeitos ambientais da exploração e uso do petróleo. Empresas de grande porte, como as citadas no *ranking* das patentes, precisam investir em tecnologias de monitoramento e qualidade dos produtos relacionados à cadeia do petróleo. Outras empresas aparecem como detentoras das patentes por possuírem estratégias de diversificação de mercado. Com um portfólio contendo 6 patentes dentro do tema de estudo, a Gulf Research Development Company (GRDC), empresa subsidiária da Gulf Oil Company, fornece serviços de P&D para o setor de petróleo e gás. A empresa concentra-se no desenvolvimento de processos de petróleo

pesado e combustíveis sintéticos através da aplicação de engenharia de reação, fenômenos de transporte e catálise. A Bosch GMBH Robert possui 5 patentes dentro da área de estudo. É uma multinacional alemã especializada na área de engenharia e eletrônica. Não apresenta investimentos substanciais em petróleo. É a maior rede de oficinas do mundo e atua na fabricação de diversas peças para máquinas e automóveis. Seu destaque no número de patentes se deve à produção dos sistemas de combustíveis de praticamente todos os carros do mercado. De forma semelhante, a Siemens AG não é uma empresa exclusivamente do ramo do petróleo, mas investe fortemente em tecnologias de energia diversificadas

Investigando os campos da tecnologia em que as patentes baixadas estão representadas através dos códigos de classificação internacional - IPC, foi identificada a diversidade do domínio tecnológico atribuído às patentes, conforme mostra a Figura 1. As patentes podem ser classificadas em mais de uma área da tecnologia simultaneamente e, por isso, a escala de cor de cada hexágono da Figura 1 representa a quantidade de vezes que uma patente foi classificada naquela área tecnológica. Observa-se que 83% das patentes então classificadas na categoria de “Análise de materiais biológicos”, 21% estão categoriza no domínio de “Mensuração” e 14% em “Química básica dos materiais”. Outras áreas aparecem com menor percentual. As patentes que aparecem relacionadas ao vanádio estão, em quase sua totalidade, concentradas no domínio da química básica dos materiais. Quando as patentes são analisadas pelo agrupamento dos principais conceitos aplicados pelos inventores em suas patentes, pode-se observar quais conceitos estão mais cobertos pelas patentes e quais conceitos são campo de ideação para o desenvolvimento de novas tecnologias. No Gráfico 5, é apresentada uma análise por agrupamento destes conceitos. Os termos associados ao vanádio aparecem num pequeno agrupamento relacionado à remoção deste elemento do petróleo. Neste grupo são encontradas 55 patentes associadas ao termo “*vanadium*”; das quais os termos “*vanadium content*”, “*petroleum residue*”, “*recovering vanadium*” aparecem com 18, 18 e 17 patentes, respectivamente. Este valor representa 8,5% do total de patentes analisadas. Observa-se também que o termo *vanadium* não

se correlaciona fortemente com os grupos “contaminant” ou “analyzing”, apesar dos termos *vanadium content* e *petroleum residue* estarem diretamente relacionados com análises de contaminantes. Próximo do bloco de agrupamento do *vanadium*, estão os blocos representados por *crude oil*, *oil* e *aromatics*. Observa-se que termos associados ao vanádio não aparecem em nenhum outro agrupamento. De forma geral, compreende-se que os grupos de conceitos mais distantes do grupo do vanádio no Gráfico 5, tais como os grupos representados por ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e *analyzing*, podem representar um cenário propício para produção tecnológica com alto potencial de inovação. Isso porque, possíveis inventividades em que conceitos como *vanadium*, ASTM ou *analyzing* que estejam aplicados simultaneamente são ausentes em buscas de anterioridade.

Figura 1 - Infográfico de colmeia para as áreas da tecnologia, segundo os códigos do IPC, encontradas nas classificações das patentes baixadas



Fonte: elaborada pelos autores com dados obtidos pelo Questel Orbit, 2021.

Dentre as substâncias mais analisadas no petróleo, segundo o escopo de prospecção, destaca-se os asfaltenos, naftenos, aromáticos, pentano, heptano e enxofre. Estas substâncias estão diretamente relacionadas com a classificação e a inspeção da qualidade do óleo cru. Asfaltenos são classes de compostos químicos caracterizados pela presença de diversos anéis aromáticos fundidos entre si, podendo apresentar heteroátomos, possuem alto ponto de fusão e, por isso, estão presentes nas frações mais pesadas do óleo cru. O enxofre é um contaminante indesejado no óleo cru por comprometer a qualidade e o preço do petróleo. Considerando que o vanádio é um dos contaminantes mais importante no petróleo e seus derivados, o cenário atual demonstra que o campo tecnológico voltado para a determinação deste metal no petróleo ainda se encontra em pleno desenvolvimento.

Gráfico 5 – Principais agrupamentos por conceitos aplicados nas patentes relacionadas à determinação de vanádio e outros metais e substâncias em óleos ou combustíveis



Fonte: elaborado pelos autores com dados obtidos pelo Questel Orbit, 2021.

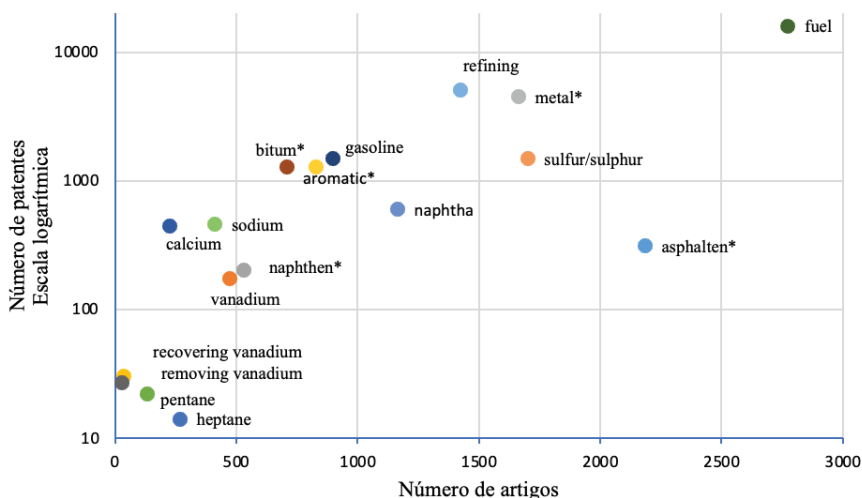
Também foi realizado um estudo de comparação entre a produção científica e a produção tecnológica para termos específicos dentro do tema de pesquisa. Algumas palavras-chave que aparecem nas patentes baixadas foram utilizados em buscas nas plataformas Web of Science e Espacenet para a obtenção do número de artigos e patentes, respectivamente. Todos os termos foram buscados através do refinamento dentro dos resultados encontrados para a busca por “*petroleum or crude oil*” no campo de “*title*”.

Na Web Of Science, o *script* de pesquisa foi: < TITLE: (*crude oil*) OR TITLE: (*petroleum*) Refined by: TITLE: (“termos de busca”) >. Para a busca das patentes, o *script* de pesquisa foi: < ti any “*petroleum or crude oil*” AND ti any “termos de busca” >. Os resultados são apresentados no Gráfico 6.

No universo de 533.329 patentes e 38.913 artigos para a busca de petróleo ou óleo cru, o vanádio retornou um quantitativo de 174 patentes e 474 artigos: uma relação de 2,7 artigos para cada patente depositada. De forma absoluta, não é possível definir qual a melhor relação artigo/patente para inferir no estado do domínio científico ou tecnológico. Mas a comparação com outros termos de busca fornece um importante panorama destes domínios. Os termos como *gasoline*, *aromatic**, *sulfur/sulphur*, *metal**, *bitum**, *refin*, *sodium* e *calcium* apresentam relações artigo/patente menores ou iguais a 1. Esta relação corresponde a uma produção maior de patentes comparados a produção de artigos. São termos, que dentro do tema estudado, apresentam uma alta capacidade de maturidade tecnológica associada a produtividade patentária do setor. Por outro lado, ainda que, uma relação artigo/patente apresente valor próximo de 1, é possível que estes conceitos apresentem simultaneamente baixo domínio científico e tecnológico. No Gráfico 6, apresenta-se uma visualização gráfica que permite apontar de forma comparativa, se determinado termo tem potencialidade de maturidade tecnológica ou científica, podendo, assim, gerar importantes informações sobre áreas estratégicas para a produção de artigos e patentes. À medida que os termos se afastam da origem do plano cartesiano, em escala logarítmica no eixo das ordenadas (número de patentes) e linear no eixo das abscissas (número de artigos), observa-se um forte indicativo de que aquele tema está sendo bem coberto pelas produções de patentes e artigos. À medida que os termos se aproximam da origem cartesiana, pode-se inferir um baixo domínio científico e tecnológico do tema. Estes são os casos para os itens com *removing vanadium*, *recovering vanadium*, *heptane*, *pentane*. Os termos referentes aos hidrocarbonetos em geral, tais como o heptano, pentano, asfaltenos e naftenos, por sua vez, podem ser cobertas por patentes que não apresentam explicitamente estes termos no título e, por isso, uma busca mais específica

seria necessária. A busca pelo termo *hydrocarbon**, nas mesmas restrições dos demais, resultou em 6.028 patentes e 8.631 artigos, que por questão de escala, não foi incluído no gráfico. De forma geral, os temas associados ao vanádio apresentam um baixo número de patentes, comparados ao número de patentes de outros temas, tais como: cálcio, sódio e enxofre. A importância do vanádio para o setor de petróleo e a relação comparativa entre os demais temas, coloca o vanádio num campo de desenvolvimento científico e tecnológico com alta potencialidade de inovação.

Gráfico 6 - Comparação do domínio científico e tecnológico pela razão artigos/patentes das principais palavras-chave encontradas nas patentes relacionadas à determinação de vanádio e outros metais e substâncias em óleos ou combustíveis



Fonte: elaborado pelos autores com dados obtidos no Questel Orbit e Web of Science, 2021.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A prospecção de patentes permitiu demonstrar o cenário atual relacionadas à determinação de vanádio e de outras substâncias específicas no petróleo. A partir da análise dos resultados encontrados na prospecção, verificou-se que o número de patentes para a determinação de substâncias

específicas em petróleo referentes ao vanádio é baixo, o que viabiliza oportunidades para o desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas futuras com alto potencial de inovação no tema abordado. Os EUA e a China são os países que mais detêm patentes no tema estudado. Comparando o número de patentes e os investimentos no setor da indústria do petróleo, os EUA demonstram grande potencial no domínio da tecnologia. A China se destaca pelo alto crescimento no depósito de patentes que, provavelmente, está ligado ao forte crescimento do mercado e aumento do consumo do petróleo, chegando a superar o consumo dos EUA, em 2019. O setor empresarial é o maior detentor das patentes com 84,8% destas, tendo as universidades um percentual de 10,6% das patentes, o que se justifica pela natureza altamente comercial do tema estudado. A partir da evolução anual de patentes, é possível inferir um cenário propício para o depósito de novas patentes relacionadas ao tema, visto que há um decréscimo vertiginoso no número de depósitos, sobretudo após o ano de 2017. A análise dos dados permitiu ainda identificar os principais temas por termos de buscas que apresentam bom domínio científico e tecnológico e os temas que ainda requerem avanços em P&D.

REFERÊNCIAS

AHMED, M. J.; BANO, S. Spectrophotometric method for determination of vanadium and its application to industrial, environmental, biological and soil samples. *Talanta*, [Bangladesh], v. 48, n. 5, p. 1085-1094, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914098003294>. Acesso em: 10 ago. 2023.

AMORIM, F. A. C. *et al.* Methods for vanadium determination in fuel oil by GF AAS with microemulsification and acid digestion sampling. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Campinas, v. 18, n. 8, p. 1566-1570, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/jDxxnGqJtTvGb6KKdSj3qdS/?lang=en>. Acesso em: 19 ago. 2022.

AMPARO, K. K. dos S.; RIBEIRO, M. do C. O.; GUARIEIRO, L. L. N. Estudo de caso utilizando mapeamento de prospecção tecnológica como principal ferramenta de busca científica. *Perspectivas em Ciencia da Informacao*, Belo Horizonte,

v. 17, n. 4, p. 195-209, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/pci/a/TqkZ6MwqNMX7dSrsPvDwvLn/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 19 ago. 2022.

ALIAKBARI, A. *et al.* Magnetic ion imprinted polymer nanoparticles for the preconcentration of vanadium(IV) ions. *Microchimica Acta*, [Austria], v. 181, n. 15-16, p. 1931-1938, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00604-014-1279-5>. Acesso em: 15 fev. 2022.

AL-SWAIDAN, H. M. The determination of lead, nickel and vanadium in Saudi Arabian crude oil by sequential injection analysis/inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, [Netherlands], v. 43, n. 8, p. 1313-1319, 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914096018851?via%3DIihub>. Acesso em: 15 fev. 2022.

BP. *Statistical review of world energy*. 69. ed. London: BP, 2020. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>. Acesso em: 8 mar. 2021.

BRANDÃO, G. P. *et al.* Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: atomic spectroscopy*, [Netherlands], v. 62, n. 9, p. 962-969, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854707001383>. Acesso em: 19 ago. 2022.

DUYCK, C. *et al.* The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: atomic spectroscopy*, v. 62, n. 9, p. 939-951, 1 set. 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854707001310>. Acesso em: 17 ago. 2022.

KOHLI, K. *et al.* Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues. *Fuel*, [United Kingdom], v. 175, p. 264-273, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116001575>. Acesso em: 17 ago. 2022.

PEDROSA, O. A. P. J.; CORRÊA, A. C. de F. A crise do petróleo e os biocombustíveis. *Fgv Energia*, Rio de Janeiro, p. 1-2, 2016.

QUINTELLA, C. M. *et al.* Prospecção tecnológica como uma ferramenta aplicada em ciência e tecnologia para se chegar à inovação. *Revista Virtual de Química*, Niterói, v. 3, n. 5, p. 406-415, 2011. Disponível em: <https://s3.sa-east-1.amazonaws.com>

com/static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v3n5a05.pdf. Acesso em: 24 mar. 2021.

RIBEIRO FILHO, F. A. R. *Carbocloração do pentóxido de vanádio e aspectos do seu comportamento químico*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=8200@1>. Acesso em: 16 ago. 2022.

SHANG, H. *et al.* Microwave-assisted nickel and vanadium removal from crude oil. *Fuel Processing Technology*, [Netherlands], v. 142, p. 250-257, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382015301867>. Acesso em: 16 ago. 2022.

SOUZA, V. S. de *et al.* Analytical strategies for spectrometric determination of vanadium in samples of interest in the petroleum industry. *Applied Spectroscopy Reviews*, [s. l.], v. 55, n. 2, p. 128-157, 2019a. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/05704928.2018.1542600>. Acesso em: 16 ago. 2022.

SOUZA, V. S. de *et al.* Determination of total contents and volatile and non-volatile fractions of nickel and vanadium in gasohol by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion-breaking. *Fuel*, [United Kingdom], v. 242, p. 479-486, 2019b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118321975>. Acesso em: 16 ago. 2022.

STURINI, M. *et al.* Determination of vanadium(V) in the particulate matter of emissions and working areas by sequential dissolution and solid-phase extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, [Germany], v. 397, n. 1, p. 395-399, 2010. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-009-3277-8>. Acesso em: 16 ago. 2022.

SUGIYAMA, I.; WILLIAMS-JONES, A. E. An approach to determining nickel, vanadium and other metal concentrations in crude oil. *Analytica Chimica Acta*, [Netherlands], v. 1002, p. 18-25, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267017313181>. Acesso em: 16 ago. 2022.

ZULIANI, J. E. *et al.* Characterization of vanadium in oil sands fluid petroleum coke using electron microscopy. *Fuel*, [United Kingdom], v. 178, p. 124-128, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611630045X>. Acesso em: 16 ago. 2022.

YAKUBOVA, S. G. *et al.* Vanadium and nickel distribution in resin fractions of high-sulfur heavy oils. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, [Dordrecht], v. 53, n. 6, p. 862-868, 2018. Disponível em: https://go.gale.com/ps/i.do?id=GALE%7CA530283639&sid=googleScholar&v=2.1&it=r&linkaccess=abs&issn=00093092&p=AONE&sw=w&userGroupName=usp_br&aty=ip. Acesso em: 16 ago. 2022.

CAPÍTULO 11

PREPARO DE AMOSTRAS AMBIENTAIS ASSOCIADAS ÀS ATIVIDADES PETROLÍFERAS PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

SARAH ADRIANA ROCHA SOARES
KARINA SANTOS GARCIA
REGINA LUCIA MOURA SILVA
CAROLINE MOREIRA SUZART
LILIANE DE LIMA PINHEIRO
RUI JESUS LORENZO GARCIA
ANTÔNIO F. S. QUEIROZ
OLIVIA MARIA CORDEIRO OLIVEIRA

INTRODUÇÃO

O petróleo é um insumo indispensável para a economia mundial e para o crescimento industrial. Devido ao desenvolvimento industrial associado às atividades petrolíferas, tem sido observado um aumento na poluição do meio ambiente causada pelos vazamentos de óleo durante a exploração,

produção, transporte e armazenamento na área costeira (Enuneku *et al.*, 2021). O derramamento de material oleoso na costa litorânea do Nordeste do Brasil, em setembro de 2019, é um exemplo da poluição acarretada pela presença de compostos recalcitrantes do petróleo que podem afetar os ecossistemas marinho e terrestre, bem como a economia local (Oliveira *et al.*, 2020).

Composto por uma mistura orgânica multicomponente complexa, o petróleo consiste essencialmente em hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas, asfaltenos, compostos orgânicos heterofuncionalizados contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio; e metais (Chen *et al.*, 2018). Entre os compostos presentes no petróleo e seus derivados, deve-se destacar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que são poluentes orgânicos tóxicos com potenciais efeitos negativos sobre a saúde humana, com consequências carcinogênicas, teratogênicas e mutagênicas (Lui *et al.*, 2012). Por essas razões, 16 compostos HPAs foram incluídos como substâncias prioritárias pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (US EPA, do inglês, United States Environmental Agency Protection). Devido a sua alta toxicidade, os limites de tolerância em águas definidos pela US EPA para os referidos compostos estão na faixa de 100 a 300 ng L⁻¹ (Environmental Protection Agency, 1989). Há ainda os compostos denominados como marcadores biológicos (biomarcadores) do petróleo, que estavam presentes no material geológico que deu origem ao petróleo e cujas estruturas sofreram pouca ou nenhuma alteração em relação às estruturas das substâncias orgânicas (seres vivos) que lhes deram origem (Alves *et al.*, 2018; Peters; Moldowan, 1993). São utilizados para estabelecer importantes relações como interpretação do paleoambiente deposicional, grau de maturação térmica da matéria orgânica e grau de degradação, sendo os grupos mais importantes de biomarcadores os hidrocarbonetos acíclicos (n-alcenos, isoalcenos ou isoprenóides), cíclicos e aromáticos (Peters; Moldowan, 1993).

Localizado no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (Igeo/UFBA), o Laboratório de Estudos do Petróleo (Lepetro) foi criado para ser um dos maiores centros de pesquisa do país instalado fora

da indústria do petróleo, servindo para a realização de investigação nas áreas de Geoquímica Ambiental e de Geoquímica do Petróleo. Nesse sentido, nas últimas duas décadas, a equipe do Lepetro tem dedicado parte dos seus esforços às pesquisas, que unem essas duas áreas da Geoquímica, para auxiliar em soluções aplicadas para áreas impactadas por atividades petrolíferas. Entre as atividades realizadas no Lepetro, estão o desenvolvimento de métodos alternativos e/ou aplicação de métodos oficiais para o preparo de amostras, visando a determinação de compostos orgânicos de origem petrogênica.

No Lepetro, são utilizados métodos preconizados pela US EPA, ou *standard methods*, como procedimentos padrão para a extração e quantificação de compostos orgânicos aplicados a diferentes matrizes ambientais sólidas ou líquidas, dentre elas, água, solo, sedimento e biota. Além disso, também são desenvolvidos e/ou otimizados métodos alternativos de preparo de amostras ambientais, empregando Técnicas de Planejamento de Experimentos, Análise Multivariada de Dados e todo o rigor da Validação Analítica, fazendo uso de padrões e de materiais de referência certificados, objetivando obter resultados analíticos confiáveis.

PREPARO DE AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

O preparo de amostras envolve etapas críticas da análise, que demandam tempo, excessivo manuseio da amostra, elevado custo e exposição do analista à solventes potencialmente tóxicos (López-López *et al.*, 2017). Além disso, há a necessidade de determinar concomitantemente compostos com propriedades físicas e químicas diferentes, como a susceptibilidade de muitos compostos orgânicos à hidrólise, oxidação e instabilidade ao calor ou à luz (Wu *et al.*, 2019).

Entre as técnicas analíticas para determinação de compostos orgânicos, a cromatografia merece destaque devido a sua versatilidade e confiabilidade. Durante o desenvolvimento de métodos cromatográficos, se fazem necessárias diversas etapas prévias para preparação das amostras,

que contemplam fundamentalmente a extração, o enriquecimento dos analitos da matriz, limpeza ou fracionamento e, em alguns casos, derivatização. Esses procedimentos podem envolver até cerca de 80% do tempo analítico despendido para avaliação de uma amostra, além de potencial perda do analito ou contaminação da amostra. Tradicionalmente, a preparação da amostra é necessária por diversas razões, como: melhoria no comportamento cromatográfico e na detecção do(s) analito(s); separação do(s) analito(s) da matriz para melhoria da seletividade; pré-concentração, quando a concentração do analito na amostra é muito baixa, inferior ao limite de detecção da técnica de análise (López-López *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2019). Várias técnicas de enriquecimento e separação do analito baseadas em princípios físico-químicos estão disponíveis para esse fim (Andrade-Eiroa *et al.*, 2016; Sajid; Khale; Ihsanullah, 2021). Nesse contexto, é importante destacar a preocupação do Lepetro com a aplicação da Química Verde. Técnicas de preparação de amostras para análise cromatográfica que requerem um consumo excessivo de solventes orgânicos tóxicos estão sendo substituídas por técnicas que conseguem conjugar a miniaturização analítica com redução ou mesmo eliminação do consumo de solventes orgânicos (*solventless*), para enriquecimento de analitos em diversos tipos de matrizes (Wu *et al.*, 2019).

Métodos de preparo aplicados às amostras aquosas

A seguir, é dada uma visão geral dos princípios, vantagens e desvantagem das técnicas de preparo de amostras ambientais líquidas e sólidas associadas à atividades petrolíferas, bem como os protocolos utilizados no Lepetro para determinação de compostos orgânicos.

Extração Líquido-Líquido (ELL)

- *Princípios da técnica*

Utilizada no enriquecimento de compostos orgânicos, a Extração Líquido-Líquido (ELL) está baseada no fenômeno de distribuição ou

partição devido a diferenças de polaridade ou solubilidade do(s) analito(s) entre a amostra em estudo, no caso uma matriz aquosa, e uma fase orgânica pouco miscível (ex. hexano, diclorometano etc.). Para operação laboratorial, na ELL, utiliza-se funis de separação, requerendo volumes consideráveis de amostra (geralmente de 0,1 a 2 L), para ganho de sensibilidade, e de solvente orgânico (5-100 mL) (Klemz *et al.*, 2021; Sajid; Khale; Ihsanullah, 2021).

- *Vantagens e limitações*

Os métodos oficiais recomendam extrações clássicas com solventes, como a ELL, devido à facilidade de manuseio e a simplicidade dos equipamentos. Porém, a ELL requer consumo de solventes orgânicos de alta pureza, exposição do analista a compostos tóxicos, além da concentração da fase orgânica e várias outras etapas para sua execução. Existe ainda a possibilidade de formação de emulsão entre as fases, o que resulta na perda do analito (Singh *et al.*, 2021; Tehranirokh *et al.*, 2021).

- *Protocolo utilizado no Lepetro*

No Lepetro, utiliza-se procedimento baseado no método US EPA 3510C – *Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction* – para o preparo de amostras de água para a determinação de hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP), alcanos ou HPAs, de acordo com a descrição abaixo:

- (a) em uma proveta graduada, mede-se uma alíquota de 750 mL de amostra e transfere-se para um funil de separação, adicionando-se ao funil 60 mL de diclorometano, além de 10 µL de *p-Terfenil-d14* 1000 µg L⁻¹ em etanol (para HPAs); e/ou 50 µL de eicoseno e hexadeceno 100 mg L⁻¹ em etanol (para n-alcanos), soluções de padrão surrogate para verificação da precisão e exatidão da etapa de preparo de amostra;
- (b) tampa-se o funil e agita-o vigorosamente durante 10 s. Libera-se a pressão do sistema. Repete-se esse processo durante 5 min;

- (c) coloca-se o funil no anel preso ao suporte universal, e abre-se a tampa, deixando esse material em repouso até total separação das fases (aproximadamente 10 min);
- (d) coloca-se uma porção de algodão, previamente limpo com diclorometano, em um funil de vidro e adiciona-se cerca de 10 g de sulfato de sódio ativado; além de drenar-se a fase orgânica para um balão de fundo redondo;
- (e) adiciona-se ao funil de extração outra alíquota de 60 mL de diclorometano;
- (f) repete-se o procedimento de adição de solvente, agitação e filtração por mais duas vezes;
- (g) evapora-se o solvente contido no balão utilizando-se um sistema de rotavapor;
- (h) empregando-se diclorometano como solvente, transfere-se quantitativamente o extrato para um *vial* cromatográfico de 2 mL;
- (i) evapora-se o solvente sob fluxo de nitrogênio;
- (j) adiciona-se 500 μ L de diclorometano e encaminha-se o extrato para análise por cromatografia gasosa.

Extração em Fase Sólida (EFS)

- *Princípios da técnica*

A Extração em Fase Sólida (EFS) é uma técnica de separação líquido-sólido baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida clássica. Do ponto de vista prático, na EFS, utiliza-se uma pequena coluna aberta, comumente chamada de cartucho de extração, o qual contém a fase sólida (fase estacionária) através da qual a amostra é percolada sob vácuo (Moja; Mtunzi, 2013; Andrade-Eiroa *et al.*, 2016). Atualmente, a EFS é uma técnica comum, utilizada para extração, concentração e *clean-up* de analito(s) em diversos tipos de matrizes (Zeng *et al.*, 2022; Fontanals *et al.*, 2021; Sajid; Khale; Ihsanullah, 2021).

- *Vantagens e limitações*

Em comparação com a ELL, na EFS é utilizada menor quantidade de solvente, não há manipulações sucessivas dos analitos e não há formação de emulsão. A comercialização de cartuchos a preços competitivos, a possibilidade de automação e a grande eficiência na extração dos analitos, justificam o grande uso da técnica (Moja; Mtunzi, 2013). Entretanto, essa técnica apresenta algumas limitações como o bloqueio dos poros da fase extratora pelos componentes da matriz, a utilização de solventes orgânicos para a eluição e variações de desempenho entre cartuchos extratores (Andrade-Eiroa *et al.*, 2016; Zeng *et al.*, 2022).

- *Protocolo utilizado no Lepetro*

No Lepetro, utiliza-se o método US EPA 3535A - *Solid phase extraction*, adaptado, para extração e pré-concentração de HPAs em amostras de água, conforme descrição a seguir:

- (a) filtra-se 500-1000 mL da amostra em sistema à vácuo utilizando-se membrana de fibra de vidro 47 mm GF-1, previamente calcinada à 450 °C, por 4 h;
- (b) condiciona-se o cartucho de EFS C18 (octadecil - 500 mg, 6 mL) por gravidade, através da percolagem de 6,0 mL de metanol, seguido por 6,0 mL de água ultrapura;
- (c) adiciona-se à amostra 10 µL de solução de *p-Terfenil-d14* 1000 µg L⁻¹ em etanol;
- (d) elui-se a amostra através do cartucho, utilizando-se um sistema de *manifold* com bomba de vácuo com fluxo de percolação de 5 mL min⁻¹;
- (e) centrifuga-se os cartuchos a 4000 rpm por 10 min;
- (f) elui-se os analitos do cartucho, por gravidade, para balão de fundo redondo, utilizando 10,0 mL de diclorometano;
- (g) evapora-se o solvente em sistema de rotavapor, transfere-se o extrato concentrado para *vial* e dilui-se para 0,5 mL com diclorometano;

- (h) encaminha-se o extrato concentrado para análise por cromatografia gasosa.

Métodos de preparo aplicados a amostras sólidas

Extração Soxhlet

- *Princípios da técnica*

O preparo da amostra usando um sistema *Soxhlet* é um processo de extração contínua em que os analitos são transferidos de uma amostra sólida para uma fase líquida. A amostra seca (como solo ou sedimento) é colocada em cartucho poroso dentro de um extrator conectado a um balão, que contém o solvente, e a um condensador. O solvente contido no balão é aquecido e vaporiza em direção ao condensador, onde é liquefeito e gotejado no cartucho que contém a amostra. Quando o extrator enche, o líquido transborda e retorna para o balão através de um sistema de sifonamento. Esse processo de aquecimento/evaporação/condensação é repetido várias vezes (ciclos) solubilizando os analitos no solvente (Castro; Priego-Capote, 2010).

- *Vantagens e limitações*

A vantagem da extração Soxhlet está no fato de que a amostra passa a maior parte do tempo imersa no solvente, tendo sua eficácia aumentada com arraste dos compostos de interesse (Wu *et al.*, 2019). Além disso, o uso desse método é importante para se obter um extrato da amostra mais concentrada e com uma porção considerável de material de estudo e análise (Castro; Priego-Capote, 2010). Dentre as desvantagens da extração Soxhlet estão o longo tempo necessário para a extração (de 4 a 32 h) e o grande volume de solvente utilizado (Itoh *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2019).

- *Protocolo utilizado no Lepetro*

No Lepetro, o procedimento utilizado é baseado no método US EPA 3540C – *Soxhlet Extraction*, aplicado a amostra de material particulado em suspensão (MPS) da água, rocha ou sedimento, para determinação de HPAs, HTPs e alcanos, conforme procedimento a seguir:

- para MPS, coloca-se a membrana de fibra de vidro (47 mm, 45 µm) seca em um cartucho de celulose contendo a amostra; para amostras de rochas geradoras, pesa-se 60 g; enquanto que, para amostras de rochas reservatórios, pesa-se 20 g; e para amostras de sedimentos, pesa-se 10 g. Em todos os casos, essas amostras devem ser secas e peneiradas à 2 mm, previamente;
- adiciona-se 10 µL de solução de *p-Terfenil-d14* 1000 µg L⁻¹ (para HPAs); e 50 µL de solução de eicoseno e hexadeceno 100 mg L⁻¹ (para *n*-alcanos);
- coloca-se o cartucho, contendo a amostra, dentro do extrator Soxhlet e cobre-se a parte superior do cartucho com uma fina camada de algodão limpo;
- adiciona-se 170 mL de diclorometano a um balão de fundo redondo de 250 mL;
- acopla-se o extrator Soxhlet ao balão e ao condensador, coloca-se o balão em uma manta de aquecimento e liga-se esse equipamento;
- controla-se os ciclos de enchimento/esvaziamento do reservatório do Soxhlet através do ajuste de aquecimento da manta para obter-se de 4 a 6 ciclos por hora;
- extraí-se por 32 h para rochas geradoras; 12 h para rochas reservatórios (ou mais tempo, caso o solvente contido no recipiente do Soxhlet não esteja ainda transparente); 4 h para sedimentos; e 8 h para MPS;
- após o tempo de extração, desliga-se o sistema e aguarda-se o material esfriar;
- adiciona-se fios de cobre ativados dentro do balão de extração;

- (j) filtra-se o extrato para outro balão de fundo redondo de 250 mL, utilizando-se um funil de vidro contendo 10 g sulfato de sódio ativado;
- (k) evapora-se o solvente em sistema rotavapor;
- (l) transfere-se o extrato para *vial* cromatográfico de 1,8 mL (previamente pesado e identificado) utilizando diclorometano;
- (m) evapora-se o solvente em fluxo de nitrogênio, pesa-se e anota-se a massa do *vial* com o extrato;
- (n) dilui-se o extrato com diclorometano mantendo-se a concentração de $0,02 \text{ mg } \mu\text{L}^{-1}$; para MPS e amostras ambientais, o extrato deve ser diluído com 500 μL de diclorometano; para volumes menores que 150 μL , transfere-se o extrato para *microvial (inserts)* de 250 μL ;
- (o) encaminha-se o extrato concentrado para análise por cromatografia gasosa.

Extração assistida por ultrassom

- *Princípios da técnica*

Na extração por ultrassom, ondas acústicas de alta frequência são empregadas para criar bolhas microscópicas em líquidos. Ao entrarem em colapso, essas bolhas produzem pequenas ondas de choque e geram algumas cavidades que promovem a dissolução dos sólidos (Albero; Tadeo; Pérez, 2019).

- *Vantagens e limitações*

As principais vantagens do ultrassom na extração sólido-líquido incluem o aumento do rendimento de extração e a cinética mais rápida. A formação de micro jatos com energia suficiente para causar fragmentação das partículas contribui para o aumento da área superficial (entre a fase sólida e líquida) para a extração (Albero; Tadeo; Pérez, 2019; Tiwari, 2015). Em comparação à extração por Soxhlet, a extração utilizando ultrassom ocorre em curto espaço de tempo (cerca de 15 min) e oferece boa recuperação

dos analitos, por meio de um equipamento simples e de fácil operação (Sun; Littlejohn; Gibson, 1998). No entanto, apresenta algumas desvantagens, tais como, o solvente não pode ser renovado durante o processo limitando sua eficiência, também requer filtração do extrato e a seletividade de extração é normalmente baixa (Sun; Littlejohn; Gibson, 1998; Tiwari, 2015). Tem sido aplicada na extração de compostos orgânicos não voláteis e semivoláteis de amostras sólidas como sedimentos, biota, rocha etc., usando solvente orgânico como líquido extrator (Portet-Koltalo *et al.*, 2021; Verâne *et al.*, 2020).

- *Protocolo utilizado no Lepetro*

No Lepetro, o procedimento utilizado é baseado no método US EPA 3550C - *Ultrasonic Extraction*, aplicado a amostras de sedimento e/ou folha, para a determinação de HTPs, HPAs ou alcanos, conforme procedimento a seguir:

- (a) em um *vial* de 40 mL, pesa-se cerca de 2 a 10 g da amostra;
- (b) adiciona-se 25 mL de uma mistura hexano:diclorometano 1:1 (v v⁻¹);
- (c) sonica-se em banho de ultrassom durante 15 min em modo normal, à 40-50 °C, 35 kHz e potência 100 %;
- (d) aguarda-se a decantação da amostra e transfere-se o sobrenadante para um balão de 250 mL usando-se uma pipeta tipo Pasteur;
- (e) repete-se as etapas de adição da mistura de solventes, sonicação, decantação e transferência do extrato por mais duas vezes, conduzindo-se os extratos para o mesmo balão;
- (f) adiciona-se ao balão contendo o extrato, 3 espirais de fios de cobre ativado;
- (g) filtra-se o extrato para outro balão de 250 mL, usando-se funil de vidro contendo o sulfato de sódio;
- (h) concentra-se o extrato filtrado em um sistema de rotaevaporação;
- (i) usando-se pipeta tipo Pasteur, transfere-se o material obtido para um *vial* cromatográfico de 2 mL, previamente pesado;

- (j) evapora-se o solvente em fluxo de nitrogênio, pesa-se o *vial* e calcula-se a massa do extrato;
- (k) diluiu-se o extrato com diclorometano, mantendo-se a concentração de 0,02 mg μL^{-1} ; para amostras ambientais, o extrato deverá ser diluído para 500 μL ;
- (l) encaminha-se o extrato concentrado para análise por cromatografia gasosa.

Extração com líquido pressurizado

- *Princípios da técnica*

Utiliza solvente pressurizado e alta temperatura para promover a extração em amostras de matrizes sólidas e semissólidas. Devido à pressão aplicada, pode-se empregar uma temperatura acima do ponto de ebulição do solvente, o que facilita o rompimento das interações entre o analito e a matriz, melhorando a eficiência de extração. As amostras são colocadas em uma célula, que por sua vez é preenchida pelo solvente pressurizado, enquanto o sistema é mantido sob aquecimento (Fontanals *et al.*, 2021). A extração ocorre de forma estática, ou seja, o solvente permanece em contato com amostra por um determinado período de tempo, o que aumenta a transferência e com isto a recuperação de analitos (Cho *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2010). Além disso, ciclos consecutivos de extração estática com renovação do solvente podem ser utilizados (Fontanals *et al.*, 2021; Wu *et al.*, 2019).

- *Vantagens e limitações*

A extração com líquido pressurizado elimina muitas etapas manuais envolvidas na preparação de amostras para análise, o que ajuda a garantir maior reprodutibilidade e velocidade analítica. Por combinar temperatura e pressão elevadas, tem-se tempos de extração mais rápidos e uma redução significativa no uso de solvente, além de menor perda de analitos

por evaporação e melhor reprodutibilidade (Clark *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2019). Há também a possibilidade de realizar o *clean-up* na célula de extração, otimizando tempo, uso de solvente e diminuindo perdas devido à manipulação excessiva da amostra (Fontanals *et al.*, 2021). No entanto, as condições de PLE usadas para obter altas recuperações de extração também levam à extração de compostos da matriz, e os extratos podem ser bastante complexos, dependendo da amostra, sendo necessária uma etapa de *clean-up* (Cho *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2019).

O elevado custo para obtenção do equipamento ainda tem limitado a implementação da técnica nos laboratórios de pesquisa.

- *Protocolo utilizado no Lepetro*

No Lepetro, o protocolo utilizado é baseado no método US EPA 3545A - *Pressurized Fluid Extraction* (PFE), aplicado a amostras de sedimento e rocha para determinação de HPAs, HTPs ou alcanos, conforme procedimento descrito a seguir:

- (a) em um béquer, pesa-se 50-60 g para amostras com baixo teor de Carbono orgânico Total (COT) (< 3%); 30 g para amostras com teores de COT mais altos (> 3%); para amostras de experimento em que há adição de petróleo pode-se usar uma massa de amostra entre 10 e 20 g;
- (b) adiciona-se ao béquer terra diatomácea em quantidade equivalente a 20% da massa de amostra e mistura-se;
- (c) procede-se com o preparo e preenchimento da célula com a amostra;
- (d) posiciona-se a célula preenchida e a garrafa no equipamento, contendo fios de cobre;
- (e) liga-se o equipamento (Dionex ASE 350, Figura 1) e seleciona-se o método;
- (f) ao final da extração, retira-se a garrafa contendo o extrato;

- (g) em um funil de vidro, coloca-se um pequeno pedaço de algodão, adiciona-se sulfato de sódio ativado e filtra-se o extrato para um balão de fundo redondo de 250 mL;
- (h) evapora-se o solvente utilizando-se um sistema de rotaevaporação;
- (i) transfere-se o extrato, com pipeta Pasteur, para *vial* cromatográfico de 2 mL (previamente pesado e identificado), utilizando diclorometano;
- (j) evapora-se o solvente em fluxo de nitrogênio;
- (k) pesa-se e anota-se a massa do *vial* com o extrato;
- (l) dilui-se o extrato com diclorometano, mantendo a concentração de $0,02 \text{ mg } \mu\text{L}^{-1}$; para amostras ambientais, o extrato deve ser diluído para $500 \text{ } \mu\text{L}$;
- (m) encaminha-se o extrato concentrado para análise por cromatografia gasosa.

Figura 1 – Dionex ASE 350 (Thermo Scientific) utilizado para a extração com líquido pressurizado disponível no Lepetro/Igeo/UFBA



Fonte: acervo pessoal.

Extração assistida por microondas

- *Princípios da técnica*

O aquecimento por microondas é decorrente da rotação de dipolo, proveniente da interação do componente campo elétrico com a matriz; e da condução iônica, que envolve a perda por fricção através da migração de íons dissolvidos sob a ação de um campo eletromagnético. Essa perda depende do tamanho, da carga, da condutividade dos íons dissolvidos e interação desses últimos com o solvente empregado (Kariyawasam *et al.*, 2022). Solventes polares, como metanol, água, etanol, absorvem bem as microondas. Já os solventes menos polares ou apolares, absorvem fracamente as microondas. Muitos procedimentos utilizam misturas de solventes para otimizar a extração (Basheer; Obbard; Lee, 2005).

- *Vantagens e limitações*

A maior vantagem em utilizar aquecimento por microondas reside na redução drástica do volume de solvente e a massa de material a ser analisado, acarretando a redução de resíduos gerados. Além disso, a temperatura de reação pode exceder o ponto de ebulição do solvente empregado para a extração, sendo a temperatura máxima condicionada ao limite de pressão e/ou temperatura do frasco utilizado no sistema de microondas (Kariyawasam *et al.*, 2022; Wu *et al.*, 2019). Dentre as limitações, está a necessidade de utilização de solventes polares para que haja absorção das microondas e consequente aquecimento; além do elevado custo do equipamento (Kariyawasam *et al.*, 2022).

- *Protocolo utilizado no Lepetro*

No Lepetro, o procedimento utilizado é baseado no método US EPA 3546 - *Microwave Extraction*, aplicado a amostras de sedimento ou material particulado em suspensão da água para a extração de HPAs. A seguir, descreve-se o passo a passo do procedimento:

- (a) para amostras de MPS, deve-se utilizar a membrana de fibra de vidro (47 mm, 45 μm) seca contendo a amostra e previamente pesada; para amostras de sedimento, utiliza-se 10 g de sedimento seco e previamente peneirado a 2 mm.
- (b) adiciona-se 10 μL do padrão surrogate *p-Terfenil-d14*, 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$;
- (c) coloca-se a bagueta magnética no tubo de teflon contendo a amostra;
- (d) adiciona-se 25 mL de uma mistura acetona:*n*-hexano 1:1 (v v^{-1});
- (e) realiza-se a extração em sistema de microondas à 100 - 115 $^{\circ}\text{C}$, 50 - 150 psi, por 10 - 20 min;
- (f) após extração, aguarda-se as amostras esfriarem;
- (g) em um funil, adiciona-se uma camada de 0,5 cm de sulfato de sódio previamente calcinado;
- (h) retira-se o extrato sobrenadante, filtrando-se para o balão através de funil de vidro com algodão ativado;
- (i) evapora-se o solvente em sistema de rotavapor;
- (j) transfere-se o extrato para *vials* previamente identificados e ajusta-se o volume para 500 μL ;
- (k) encaminha-se o extrato concentrado para análise por cromatografia gasosa.

Clean-up

- *Princípios da técnica*

As condições usadas para obter altas recuperações de extração também levam à extração de compostos da matriz, e os extratos podem ser bastante complexos, dependendo da amostra. Alguns extratos podem ser analisados diretamente, geralmente, após a evaporação do solvente, mas, na maioria dos casos, é necessária uma etapa de limpeza ou *clean-up*. Na grande parte dos procedimentos de limpeza, pode-se remover matrizes e compostos interferentes por meio de combinações de sílica, alumina,

florisil e adsorventes de carbono ou materiais de exclusão de tamanho (Salgueiro-González *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2019).

- *Vantagens e limitações*

A maioria dos procedimentos *clean-up* utiliza material de baixo custo, a exemplo da coluna cromatográfica aberta à pressão atmosférica, em que uma coluna de vidro é empacotada no laboratório. Além disso, são obtidos excelentes resultados de recuperação e um cromatograma mais limpo. Porém, há aumento do tempo de análise e pode gerar problemas de contaminação do branco da amostra. Há métodos analíticos alternativos que incluem extração e limpeza simultâneas, a exemplo da extração com líquido pressurizado (Fontanals *et al.*, 2021; Salgueiro-González *et al.*, 2014).

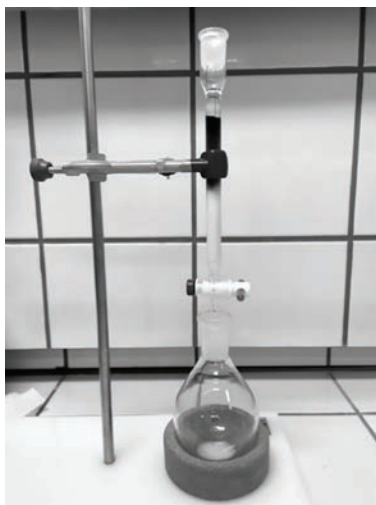
- *Protocolo utilizado no Lepetro*

No Lepetro, é utilizado o método US EPA 3630C – *Silica gel clean-up*, adaptado, aplicado na limpeza de extrato de amostra como etapa posterior à extração utilizando os métodos descritos anteriormente.

- (a) com o auxílio de pinças, toma-se uma quantidade pequena de algodão ativado ou lã de vidro e coloca-se dentro da coluna (10 x 150 mm), preenchendo-a com n-hexano;
- (b) umedece-se a sílica gel (60 mesh), previamente calcinada em forno mufla à 400 °C por 2 horas, com n-hexano suficiente para cobrir toda a sílica;
- (c) com auxílio de uma pipeta Pasteur, transfere-se a mistura de sílica e n-hexano para a coluna, até atingir uma altura de sílica de 12 cm, batendo-se suavemente a superfície exterior da coluna, com um bastão emborrachado, para evitar-se a formação de bolhas;
- (d) mantém-se o fluxo de hexano o tempo todo aberto e reutiliza-se o solvente coletado no béquer;
- (e) após empacotar a coluna, adiciona-se sulfato de sódio ativado, formando-se no topo uma camada de cerca de 1 mm;

- (f) drena-se o solvente lentamente, até formar-se uma camada de solvente acima do sulfato de sódio;
- (g) em um béquer, pesa-se cerca de 20 mg da amostra e adiciona-se algumas gotas de hexano;
- (h) com o auxílio de uma pipeta Pasteur, transfere-se a amostra dissolvida para a coluna, fazendo-se lavagens consecutivas, até total transparência do solvente (Figura 2)

Figura 2 - Coluna cromatográfica aberta, com sílica gel como fase estacionária, para de *clean-up* de extrato orgânico de amostra como etapa posterior à extração por ultrassom



Fonte: acervo pessoal.

- (i) abre-se a torneira e transfere-se 30 mL de n-hexano para a coluna;
- (j) abre-se a torneira da coluna e goteja-se no balão para a eluição da fração de hidrocarbonetos saturados;
- (k) adiciona-se gota a gota o solvente, até total transparência da camada de amostra;
- (l) troca-se o balão de fundo redondo, adiciona-se, aos poucos, 40 mL da mistura hexano:diclorometano 4:1 ($v \cdot v^{-1}$), para a eluição da fração aromática;

- (m) evapora-se o solvente utilizando-se um sistema de rotaevaporação;
- (n) transfere-se quantitativamente o extrato para *vial* cromatográfico de 2 mL (previamente pesado e identificado), utilizando-se diclorometano;
- (o) evapora-se o solvente sob fluxo de nitrogênio;
- (p) pesa-se e anota-se a massa do *vial* com o extrato;
- (q) dilui-se o extrato com diclorometano para concentração de 0,02 mg μL^{-1} ; para amostras ambientais o extrato deve ser diluído para 500 μL ;
- (r) encaminha-se o extrato concentrado para análise por cromatografia gasosa.

CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS ASSOCIADOS ÀS ATIVIDADES PETROLÍFERAS

Nesse tópico apresentaremos as condições cromatográficas por duas técnicas:

Cromatografia a gás com detector por ionização de chama (CG-FID)

Um cromatógrafo a gás com detector por ionização de chama (Agilent Technologies 7890B, com amostrador automático 7693) é empregado para as determinações de compostos orgânicos. Para a quantificação dos HTPs são utilizadas as seguintes condições cromatográficas: coluna capilar de sílica DB-1 (15 m x 250 μm x 0,25 μm); hélio como gás de arraste, com fluxo constante de 1,0 mL min^{-1} ; injeção de 1 μL de amostra, com *split* 20:1; programação de temperatura do forno 40 °C (2 min), até 300 °C com taxa de aquecimento 10 °C min^{-1} (12 min); temperatura do injetor em 300 °C e do detector em 300 °C.

Para a determinação dos alcanos é utilizada uma coluna capilar de sílica DB-1 (15 m x 250 μm x 0,25 μm); hélio é utilizado como gás de arraste, com fluxo constante de 1,0 mL min^{-1} ; sendo injetado 1 μL de amostra, com *split* 20:1, com programação de temperatura do forno 40 °C (2 min), até 300 °C

com taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (8 min); temperatura do injetor $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e do detector $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cromatografia a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS)

No Lepetro também está disponível um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent Technologies 7890B, com amostrador automático 7693 e detector de massas 5977A), operando no modo de monitoramento seletivo de íons SIM (do inglês, *Singular Ion Monitoring*).

Para a determinação dos HPAs é utilizada uma coluna capilar de sílica DB-5 MS ($30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$); hélio é utilizado como gás de arraste, com fluxo constante de $1,2\text{ mL min}^{-1}$; sendo injetado $1\mu\text{L}$ de amostra, no modo *splitless*, com programação de temperatura do forno $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min), até $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (1 min), até $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento $7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (2 min), até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (3 min); temperatura do injetor $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, do detector $330\text{ }^{\circ}\text{C}$, da linha de transferência (*transferline*) $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ e da fonte (*source*) $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foram monitorados íons pai correspondente para cada HPA, dentre eles m/z 128, m/z 152, m/z 153, m/z 202, m/z 228, m/z 253 etc.

Para a determinação de biomarcadores saturados, a fração saturada da amostra é injetada em sistema cromatográfico, sendo utilizado hélio como gás de arraste, com fluxo constante de $1,0\text{ mL min}^{-1}$; sendo injetado $1\mu\text{L}$ de amostra, no modo *splitless*; é utilizada uma coluna capilar de sílica DB-5 MS ($60\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$), com programação de temperatura do forno $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 min), até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (3 min), até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento $1,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (10 min), com temperatura do injetor $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, do detector $330\text{ }^{\circ}\text{C}$, da da linha de transferência (*transferline*) $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ e da fonte (*source*) $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; são monitorados os íons m/z 191 triterpanos, m/z 217 para esteranos e m/z 259 para poliprenóides tetracíclicos e diasteranos.

Para a determinação dos biomarcadores aromáticos, a fração aromática da amostra é injetada em sistema cromatográfico, sendo utilizado hélio como gás de arraste, com fluxo constante de $1,0\text{ mL min}^{-1}$; sendo injetado

1 µL de amostra, no modo *splitless*; é utilizada uma coluna capilar de sílica DB-5 MS (60 m x 250 µm x 0,25 µm), com programação de temperatura do forno 50 °C (1 min), até 180 °C com taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹, até 290 °C com taxa de aquecimento 3,0 °C min⁻¹ (15 min), com temperatura do injetor 280 °C, do detector 330 °C, da linha de transferência (*transferline*) 280 °C e da fonte (*source*) 280 °C; são monitorados diversos íons, dentre eles *m/z* 184 para dibenzotiofenos, *m/z* 226 para trimetil-dibenzotiofenos, *m/z* 237 para diaromáticos tricíclicos, *m/z* 253 para esteróides monoaromáticos, *m/z* 219 para reteno etc.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os protocolos apresentados neste capítulo são utilizados em rotina por pesquisadores do Lepetro. Contemplam a utilização de vidrarias simples e equipamentos modernos, com grande potencial em termos de sensibilidade, velocidade analítica, precisão, exatidão e altos fatores de enriquecimento. A escolha da metodologia que será utilizada para a extração, pré-concentração, *clean-up* e, conseqüente, a determinação dos analitos, dependerá dos objetivos do projeto.

Com base no conceito de química verde, as técnicas miniaturizadas têm sido excelente opção em substituição às técnicas clássicas. Como perspectivas futuras, pretende-se intensificar no Lepetro o uso de metodologias com baixo consumo de solventes, além de utilizar solventes “verdes” ou “*environmental friendly*”, resultando na baixa geração de resíduos, menor exposição do analista, além de menor custo de análise e maior velocidade analítica. Nesse aspecto, a Microextração em Fase Sólida – SPME (do inglês, *Solid-phase microextraction*) e a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva – DLLME (do inglês, *Dispersive liquid-liquid microextraction*) são estratégias que podem ser aplicadas para a extração e pré-concentração de compostos orgânicos em amostras aquosas. Considerando o preparo de amostras para matrizes sólidas, sugere-se a utilização de surfactantes e líquidos iônicos em substituição aos solventes orgânicos convencionais

associados às técnicas descritas neste capítulo, para determinação de compostos orgânicos de origem petrolífera.

REFERÊNCIAS

ALBERO, B.; TADEO, J. L.; PÉREZ, R. A. Ultrasound-assisted extraction of organic contaminants. *TrAC: trends in analytical chemistry*, [Netherlands], v. 118, p. 739-750, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993619300767>. Acesso em: 17 jun. 2022.

ALVES, J. C. *et al.* Correlações geoquímicas entre amostras de petróleo da bacia potiguar e definição de suas possíveis rochas geradoras. *Química Nova*, [São Paulo], v. 41, n. 4, p. 417-428, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/MvrjfbPYgdXY6mG4TWkJytG/?lang=pt>. Acesso em: 22 jun. 2022.

ANDRADE-EIROA, A. *et al.* Solid-phase extraction of organic compounds: a critical review. PART II. *TrAC: trends in analytical chemistry*, [Netherlands], v. 80, p. 655-667, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993615300443>. Acesso em: 22 jun. 2022.

BASHEER, C.; OBBARD, J. P.; LEE, H. K. Analysis of persistent organic pollutants in marine sediments using a novel microwave assisted solvent extraction and liquid-phase microextraction technique. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 1068, n. 2, p. 221-228, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967305002153>. Acesso em: 22 jun. 2022.

CASTRO, M. D. L. de; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: past and present panacea. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 1217, n. 16, p. 2383-2389, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967309016884>. Acesso em: 17 jun. 2022.

CHEN, G. *et al.* Characteristics of a crude oil composition and its in situ waxing inhibition behavior. *Fuel*, [United Kingdom], v. 218, p. 213-217, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117316988>. Acesso em: 17 jun. 2022.

CHO, S. *et al.* Effectiveness of pressurized liquid extraction and solvent extraction for the simultaneous quantification of 14 pesticide residues in green tea using GC. *Journal of separation science*, [s. l.], v. 31, n. 10, p. 1750-1760, 2008. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jssc.200800010>. Acesso em: 22 jun. 2022.

CLARK, A. E. *et al.* Pressurized liquid extraction technique for the analysis of pesticides, PCBs, PBDEs, OPEs, PAHs, alkanes, hopanes, and steranes in atmospheric particulate matter. *Chemosphere*, [United Kingdom], v. 137, p. 33-44, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515003902>. Acesso em: 20 jul. 2022.

ENUNEKU, A. A. *et al.* Mapping soil susceptibility to crude oil pollution in the region of Delta, South-South Nigeria: a proportional study of environmetrics, health, ecological risks, and geospatial evaluation. *Scientific African*, [Amsterdam], v. 14, p. e01012, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468227621003136>. Acesso em: 23 jun. 2022.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *Method 3535A (SW-846)*: solid - phase extraction (SPE). Washington, D.C.: EPA, 2007a. Disponível em: <https://www.epa.gov/esam/epa-method-3535a-sw-846-solid-phase-extraction-spe>. Acesso em: 22 jun. 2022.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *Method 3545A (SW-846)*: Pressurized fluid extraction (PFE). Washington, D.C.: EPA, 2007b. Disponível em: <https://www.epa.gov/esam/method-3545a-sw-846-pressurized-fluid-extraction-pfe>. Acesso em: 22 jun. 2022.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *Risk assessment guidance for superfund*: human health evaluation manual (Part A)- Interim Final. Washington, D.C.: EPA. 1989. v. 1. Office of Emergency and Remedial Response, DC 20460. EPA/540/1-89/002. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/10001FQY.PDF?Dockey=10001FQY.PDF>. Acesso em: 22 jun. 2022.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *SW-846 Test Method 3510C*: separatory funnel liquid-liquid extraction. Washington, D.C.: EPA, 1996a. Disponível em: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3510c-separatory-funnel-liquid-liquid-extraction>. Acesso em: 22 jun. 2022.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *SW-846 Test Method 3540C*: soxhlet extraction. Washington, D.C.: EPA: 1996b. Disponível em: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3540c-soxhlet-extraction>. Acesso em: 22 jun. 2022.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *SW-846 Test Method 3546: microwave extraction*. Washington, D.C.: EPA, 2007c. Disponível em: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3546-microwave-extraction>. Acesso em: 22 jun. 2022.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *SW-846 Test Method 3550C*: ultrasonic extraction. Washington, D.C.: EPA, 2007d. Disponível em: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3550c-ultrasonic-extraction>. Acesso em: 22 jun. 2022.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (United States). *SW-846 Test Method 3630C*: silica gel clean-up. Washington, D.C.: EPA, 1996c. Disponível em: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3630c-silica-gel-cleanup>. Acesso em: 22 jun. 2022.

FONTANALS, N. *et al.* Clean-up techniques in the pressurized liquid extraction of abiotic environmental solid samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, [Netherlands], v. 29, p. 1-19, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214158820300398>. Acesso em: 22 jun. 2022.

ITOH, N. *et al.* Comparison of low-level polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment revealed by Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction, and pressurized liquid extraction. *Analytica Chimica Acta*, [Netherlands], v. 612, n. 1, p. 44-52, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267008003048>. Acesso em: 22 jul. 2022.

KARIYAWASAM, T. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in soils and sediments: Sustainable approaches for extraction and remediation. *Chemosphere*, [United Kingdom], v. 291-3, p. 1-17, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653521034536>. Acesso em: 4 ago. 2022.

KLEMZ, A. C. *et al.* Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction: a review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s. l.], v. 199, p. 1-13, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092041052031336X>. Acesso em: 22 jun. 2022.

LI, W. *et al.* Application of accelerated solvent extraction to the investigation of saikosaponins from the roots of *Bupleurum falcatum*. *Journal of separation science*, [Germany], v. 33, n. 12, p. 1870-1876, 2010. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jssc.200900854>. Acesso em: 14 jul. 2022.

LÓPEZ-LÓPEZ, J. A. *et al.* Solvent bar micro-extraction (SBME) based determination of PAHs in seawater samples. *Science of The Total Environment*,

[Netherlands], v. 598, p. 58-63, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717309609>. Acesso em: 5 ago. 2022.

LUI, L.-Y. *et al.* Sediment records of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the continental shelf of China: Implications for evolving anthropogenic impacts. *Environmental Science and Technology*, [s. l.], v. 46, n. 12, p. 6497-6504, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es300474z>. Acesso em: 5 ago. 2022.

MOJA, S. J.; MTUNZI, F. Application of solid phase extraction (SPE) method in determining polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river water samples. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, [s. l.], v. 5, n. 11, p. 278-283, 2013. Disponível em: <https://academicjournals.org/journal/JECE/article-abstract/5A2159142416>. Acesso em: 4 jul. 2022.

OLIVEIRA, O. M. C. de *et al.* Environmental disaster in the northeast coast of Brazil: Forensic geochemistry in the identification of the source of the oily material. *Marine Pollution Bulletin*, [United Kingdom], v. 160, e111597, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X20307153>. Acesso em: 5 ago. 2022.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. *The biomarker guide: interpreting molecular fossil in petroleum and ancient sediments*. New Jersey: Prentice Hall Englewood Cliffs, 1993.

PORTET-KOLTALO, F. *et al.* Determination of multi-class polyaromatic compounds in sediments by a simple modified matrix solid phase dispersive extraction. *Talanta*, [Netherlands], v. 221, p. 1-9, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914020308924>. Acesso em: 5 ago. 2022.

SAJID, M.; KHALE, M. N.; IHSANULLAH, I. Novel materials for dispersive (micro) solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples: a review. *Analytica Chimica Acta*, [Netherlands], v. 1141, p. 246-262, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267020308023>. Acesso em: 5 ago. 2022.

SALGUEIRO-GONZÁLEZ, N. *et al.* Analysis of endocrine disruptor compounds in marine sediments by in cell clean up-pressurized liquid extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry determination. *Analytica Chimica Acta*, [Netherlands], v. 852, p. 112-120, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267014011672>. Acesso em: 5 ago. 2022.

SINGH, A. *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction for the analysis of specific marker compounds in human exposed with Polyaromatic hydrocarbons (PAHs). *Microchemical Journal*, [United States], v. 167, p. 1-8, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X21003453>. Acesso em: 28 jun. 2022.

SUN, F.; LITTLEJOHN, D.; GIBSON, M. D. Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. *Analytica Chimica Acta*, [Netherlands], v. 364, n. 1-3, p. 1-11, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000326709800186X>. Acesso em: 28 jun. 2022.

TEHRANIROKH, M. *et al.* Automated liquid-liquid extraction of organic compounds from aqueous samples using a multifunction autosampler syringe. *Journal of Chromatography A*, [Netherlands], v. 1642, e462032, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000326709800186X>. Acesso em: 28 jun. 2022.

TIWARI, B.K. Ultrasound: a clean, green extraction technology. *TrAC: trends in analytical chemistry*, [Netherlands], v. 71, p. 100-109, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016599361500148X>. Acesso em: 29 jun. 2022.

VERÂNE, J. *et al.* Phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mangrove sediments using *Rhizophora mangle*. *Marine Pollution Bulletin*, [United Kingdom], v. 160, e111687, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X20308055>. Acesso em: 28 jun. 2022.

WU, L. *et al.* Sample preparation and analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, [Netherlands], v. 24, p. 1-16, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214158819300339>. Acesso em: 26 maio 2022.

ZENG, Z. *et al.* Liquid-liquid extraction combined with online cleanup for the simultaneous determination of PAHs by GC-MS/MS and their hydroxylated metabolites by LC-MS/MS in human fingernails. *Journal of Chromatography B*, v. 1188, p. 1-9, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570023221005389>. Acesso em: 28 maio 2022.

ZHAO, X. *et al.* A clean-up method for determination of multi-classes of persistent organic pollutants in sediment and biota samples with an aliquot sample. *Analytica Chimica Acta*, [Netherlands], v. 1047, p. 71-80, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267018312133>. Acesso em: 26 maio 2022.

SOBRE OS AUTORES

Amanda Sayure Kasuya de Oliveira

Doutora em Química pelo Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), com ênfase na pesquisa em catálise heterogênea. Especialista em Fluidos de Perfuração, Completação e Estimulação com experiência profissional como analista em laboratório químico de petróleo e derivados.

Ana Cristina Morais da Silva

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC), mestrado e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Atualmente, é professora associado III da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em petróleo, atuando principalmente nos seguintes temas: remediação de derramamentos de petróleo, cimentação de poços, reaproveitamento de resíduos, adsorção, tensoativos e líquido iônico.

Angélica Amaral de Oliveira

Engenheira Química, mestre e doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Na pesquisa, vem desenvolvendo projetos na área de catálise heterogênea, com ênfase em petróleo, petroquímica, desenvolvimento de aditivos de dessulfurização e meio ambiente,

atuando principalmente nos seguintes temas: reações, catalisadores, combustíveis, biocombustíveis, energia e ambiente.

Antônio Fernando de Souza Queiroz

Possui graduação em Geologia, mestrado em Geociências/Geoquímica de Manguezais e doutorado em Geologia/Geoquímica do Meio Ambiente/Geoquímica de Manguezais. Professor titular do Departamento de Oceanografia do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (Igeo/UFBA); Professor do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro). Coordena projetos de pesquisa financiados por diversas agências de fomento e empresas. Tem experiência em Geoquímica: Ambiental, de Manguezais, do Petróleo, Analítica, Biorremediação de Áreas Impactadas por Atividades Petrolíferas.

Bruno César Mortatti

Geólogo, mestre em Geociências e doutor em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Atualmente, é professor adjunto do Instituto de Geociências (Igeo) da Universidade Federal de Roraima (UFRR), onde atua na caracterização geoquímica de sistemas fluviais com ênfase na dinâmica de íons maiores e, especialmente, elementos terras raras (ETR). Sua linha de investigação emprega íons principais e metais traço como traçadores para elucidar processos e mecanismos hidrogeoquímicos deflagrados na interface água/rocha(solo)/biota na escala de bacias de drenagem.

Carlos Henrique Rabello Balogh

Graduação em Geologia pela Universidade Federal da Bahia (UFBA), experiência na área de Geociências, com ênfase em Modelagem Tridimensional de Reservatórios. Mestre em geoquímica do petróleo e ambiental pelo Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro/UFBA), com experiência na área de petróleo e gás em reservatório e exploração em modelagem 1D, 2D e 3D. Revisor de artigos na

Journal of Yangtze Oil and Gas e facilitador de disciplinas na área de educação não formal.

Caroline Moreira Suzart

Engenheira Química, técnica em Química e MBA em Lean Manufacturing. Tem experiência nas seguintes áreas: análises químicas e físico-químicas voltadas para caracterização geoquímica do petróleo e preparo de amostras de diferentes matrizes para análise de compostos orgânicos; controle de qualidade em indústrias químicas e petroquímicas com atuação em laboratório para análise de matéria-prima, produtos intermediários, produto final e efluente; análises via métodos clássicos e instrumentais; simulação de processos de planta industrial em laboratório para desenvolvimento e pesquisa de otimização.

Cinthia Maira Santos Martins

Geóloga pela Universidade Federal da Bahia (UFBA), mestre e doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia (Pospetro/UFBA). Foi estagiária da Petrobras (UO-BA) no setor de Acompanhamento e Avaliação Geológica e no laboratório de Sedimentologia e Estratigrafia e no Núcleo de Estudos Ambientais do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (NEA-Igeo-UFBA), onde atuou nos projetos da Rede Cooperativa em Recuperação de Áreas Impactadas por Atividades Petrolíferas (Recupetro) e no projeto Protocolos de Avaliação e Recuperação de Ambientes Impactados Projeto (Proamb).

Daniele de Almeida Miranda

Licenciada em Ciências Biológicas pela Universidade Católica do Salvador (UCSal), mestrado em Oceanografia pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutora em Ecologia pela Universidade Federal da Bahia, com período-sanduíche na Universidade de Estocolmo, Suécia. Atualmente, atua como pós-doutora junto à Universidade de Notre Dame, nos EUA. Possui experiência com cromatografia gasosa (CG), cromatografia líquida

(CL) e espectrometria de massas (ES). Atua principalmente nos seguintes temas: poluição marinha; POPs em biota; ecotoxicologia; e contaminantes orgânicos em ambientes marinhos e estuarinos.

Danusia Ferreira Lima

Bióloga pela Universidade Católica do Salvador (UCSal), mestre e doutora em Geologia pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Atualmente, é responsável técnica do Projeto Biotecnologia Microbiana Aplicada à Biodegradação de Petróleo e Recuperação de Áreas Degradadas do Centro de Excelência de Geoquímica do Petróleo do Instituto de Geociências (Igeo) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e professora colaboradora/visitante desta instituição. Atua na interpretação de resultados obtidos pelas diversas técnicas de microbiologia clássica e molecular.

Eliane Soares de Souza

Engenheira Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), com mestrado em Tecnologia de Processos Bioquímicos/Biotecnologia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e doutorado em Engenharia de Reservatório e de Exploração de Petróleo com ênfase em geoquímica orgânica pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). Professora no Setor de Geologia e Geoquímica do Petróleo da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). Revisora de periódicos internacionais e coordenadora de projetos de pesquisa na área de geoquímica ambiental.

George Simonelli

Possui graduação e doutorado em Engenharia Química. É mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Atualmente, é professor do curso de Engenharia de Minas (habilitação Petróleo) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA). É revisor de periódicos científicos e tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em combustíveis, atuando principalmente nos seguintes temas: petróleo, gás natural e biocombustíveis.

Hélio Jorge P. Severiano Ribeiro

Geólogo pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRural) e Doutorado em Geociências pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp). Atualmente, é professor na Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), lecionando disciplinas da área de estratigrafia e geologia do petróleo em curso de graduação e pós-graduação. Idealizador, organizador e autor do livro *Estratigrafia de Sequências - Fundamentos e aplicações*. Tradutor para o português do livro *Elements of Petroleum Geology* (Selley & Sonnenberg, 2015), Elsevier Editora Ltda.

Ilene Matanó Abreu

Graduação em Licenciatura Plena em Química e mestrado em Geologia pela Universidade Federal do Ceará (UFC) e doutorado em Geoquímica pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Tem experiência na área de Geoquímica, com ênfase em Química Ambiental e do Petróleo, atuando principalmente nos temas relacionados à Contaminação de sedimentos por Metais e Geoquímica Orgânica do Petróleo. É especializada na operação dos equipamentos: Analisador elementar de carbono, nitrogênio e enxofre e Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES).

Ingrid Dias Fernandes Santos

Técnica em petróleo e gás natural pelo Instituto Federal da Bahia (IFBA) e formada em engenharia química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Na universidade, realizou pesquisas de iniciação científica na otimização da degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos via processos oxidativos avançados na fração fina de sedimentos de manguezal, apresentado no congresso de pesquisa, ensino e extensão da universidade em 2019 e em matrizes aquosas, apresentado no I Workshop de Petróleo, Energia, Ambiente e Tecnologia. Hoje, atua na análise da qualidade minérios de ferro.

Isana Souza Barreto

Possui graduação em Oceanografia (bacharelado) pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Graduação Sanduíche na Université d'Aix-Marseille, Aix-Marseille, França. Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia (Pospetro/UFBA). Especialização em Petróleo e Meio Ambiente pelo Programa de Recursos Humanos (PRH-52) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Atualmente, é aluna de doutorado pelo Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro/UFBA).

Jefferson Mortatti

Graduação em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp), mestrado em Ciências e doutorado em Agronomia pela Universidade de São Paulo (USP) e pós-doutorado em Hidrogeoquímica no Centre de Géochimie de la Surface (CNRS) Estrasburgo, França. Atualmente, é professor da Universidade de São Paulo, no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), onde desenvolve pesquisas com ênfase em Hidrogeoquímica fluvial de ambientes naturais/antrópicos e aplicações de traçadores químicos e isotópicos em estudos geoquímicos ambientais e petrolíferos.

Joil José Celino

Graduação em Geologia e mestrado em Geociências pela Universidade Federal da Bahia (UFBA), especialização em Ensino de Geociências pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), doutorado em Geologia Regional pela Universidade de Brasília (UnB), pós-doutorado na área de Engenharia Ambiental - Remediação de Solos e Águas Subterrâneas pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Atualmente, é professor titular do Departamento de Oceanografia e membro exclusivo do Programa de Pós-Graduação Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Tem experiência na área

de Geociências e Engenharia Ambiental, com ênfase em Geoquímica e Saneamento Ambiental.

José Roberto Cerqueira

Graduado em Geologia pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Concluiu o curso de mestrado em Geoquímica pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Empregado da Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais (CPRM) de 1976 a 1981. Trabalhou para a Petrobras de 1981 até 2011. Atuou como consultor para a Petrobras de 2011 até 2015. Desde 2018, é empregado da Fundação de Apoio a Pesquisa e Extensão (Fapex), colaborando no curso de Pós-Graduação em Geoquímica de Petróleo no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Jôsy Suyane de Brito Souza

Graduada em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), mestre em Engenharia Química e doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Foi bolsista de mestrado do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-52/ANP). Docente na Faculdade Claretiano Rede de Educação e no Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (Senai-BA) em turmas do curso Técnico em Petroquímica. Área de atuação em Petróleo. Acumula publicações e participação em eventos acadêmicos.

Jucelino Balbino da Silva Júnior

Graduado em Engenharia de Produção Química pela Faculdade de Tecnologia e Ciências, mestrado em Meio Ambiente, Águas e Saneamento pela Universidade Federal da Bahia (UFBA), doutorado em Química, pós-doutorado em Geoquímica e pós-doutorando em Química Analítica pela Universidade Federal da Bahia. Possui diversos trabalhos aplicando índices geoquímicos e de risco ecológico, Geoquímica Ambiental, Geoquímica do Petróleo, Geoquímica de Elementos-Traço em Manguezais e Solos, Dinâmica de Partículas Ambientais e Análise Multivariada de Dados Ambientais e Planejamento de Experimentos.

Juliana Leonel

Graduada em Oceanologia pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG) e doutorado em Oceanografia Química pela Universidade de São Paulo (USP). Atualmente, é professora adjunta na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), líder do grupo de pesquisa Poluição e Geoquímica Marinha, coordena o projeto de extensão UFSC Sem Plástico, é editora da plataforma de divulgação científica Bate-Papo com Netuno e embaixadora do Parent in Science.

Karina Santos Garcia

Graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Católica do Salvador (UCSal), mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente pela Universidade Federal da Bahia (UFBA) e doutorado em Geociências (Geoquímica) pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Atualmente, é pesquisadora do Núcleo de Estudos Ambientais, coordenadora do Centro de Excelência em Geoquímica e professora do Programa de Pós-Graduação Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia (Pospetro/UFBA). Tem experiência na área de Geociências, atuando em temas como: biogeoquímica, morfologia e anatomia, dentre outros.

Laís de Jesus Souza

Mestra em Geoquímica pelo Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia (Pospetro/UFBA). Bacharel em Oceanografia pela UFBA e técnica em Exploração de Petróleo e Gás Natural, pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA). Participou do Programa de Recursos Humanos em Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia (Pema/UFBA) - Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-ANP 52) e do grupo de pesquisas Recifes de Corais e Mudanças Globais (RECOR/UFBA).

Leonardo Sena Gomes Teixeira

Doutor em Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Membro da Academia Brasileira de Ciência (2012-2016) e da Academia de Ciências da Bahia (2022). Atuou como coordenador do Programa de Recursos Humanos em Petróleo e Meio Ambiente (PRH/ANP52). Atualmente, é professor associado da UFBA, vice-coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química, membro do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente e vice-coordenador do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente. Desenvolve métodos analíticos empregando técnicas espectrométricas.

Liliane de Lima Pinheiro

Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia (Pospetro/UFBA). Formada em Engenharia Química pela Universidade Salvador (Unifacs). Especialização em Lean Manufacturing pelo Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia (Senai Cimatec). Técnica em Química pelo Instituto Federal da Bahia (IFBA). Participação como técnica química no Projeto de Caracterização Molecular Avançada. Tem experiência em análises físico-químicas e controle de qualidade, atuando principalmente na área petroquímica.

Luiz Antônio Magalhães Pontes

Engenheiro Químico e mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e doutor pela Universidade de Campinas (Unicamp). Foi professor titular na Universidade Salvador (Unifacs) e diretor geral da Fundação Escola Politécnica (FEP/UFBA). É presidente do Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação (IBTR). Atualmente é professor associado da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Atuando principalmente nos seguintes temas: processos químicos (síntese e LCA) catalisadores, combustíveis, biocombustíveis, energia e ambiente.

Luiz Carlos Lobato dos Santos

Doutor em Engenharia Química pela The University of Manchester, Inglaterra. Atualmente é professor permanente dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) e em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro), da Universidade Federal da Bahia, e coordenador do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP36). Atua em pesquisas sobre uso de tensoativos/microemulsões; recuperação avançada de petróleo; quebra de emulsões de petróleo; recuperação de áreas degradadas; tratamento de água produzida e produção de biocombustíveis.

Luiz Mário Nelson de Góis

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), possui mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e doutorado em Engenharia Química também pela Unicamp. Aposentou-se como professor titular da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e atualmente é professor da Universidade Salvador (Unifacs) no regime de 40 horas. Tem experiência nas áreas da Mecânica dos Fluidos e dos Processos de Separação em geral.

Manuela Lisboa de Oliveira

Doutoranda pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia (PPEQ/UFBA). Mestre em Processos e Sistemas Químicos pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Engenheira Química pela Universidade Salvador (Unifacs). Professora na área de Processos Químicos no Senai/Cimatec. Como pesquisadora, vem desenvolvendo trabalhos na área de catálise heterogênea, combustíveis e análises físico-químicas. É integrante do Núcleo de Dessulfurização do Grupo de Pesquisas em Catálise e Ambiente (Catam), com foco no estudo das transformações de moléculas sulfuradas presentes na faixa da gasolina.

Marcio de Jesus Silva

Licenciado em Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Mestre e doutor em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente pela mesma universidade, no Instituto de Geociências (Igeo). Possui experiência na área de Química Analítica e Geoquímica, com ênfase nos seguintes temas: Fotocatálise heterogênea, remediação de solos contaminados por petróleo, estudo de parâmetros cinéticos para a fotodegradação de contaminantes orgânicos, uso de ferramentas quimiométricas (planejamento de experimentos), modelos de regressão lineares e não lineares, linguagem de programação no *software* R.

Marcos de Almeida Bezerra

Professor da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), onde leciona disciplinas na área de Química Analítica. Orienta alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado nos seguintes temas: métodos de pré-concentração, métodos ópticos de análise, quimiometria, análise de alimentos, análise de combustíveis, análise por injeção em fluxo, entre outros. É revisor de diversos periódicos nacionais e internacionais e já atuou como editor do periódico *Food Chemistry*. Atualmente é bolsista de produtividade do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Marina Fontes da Cunha Sousa Ota

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal de Sergipe (UFS), onde foi aluna de iniciação científica por 4 anos, trabalhando com a produção de biocombustíveis e modelagem e simulação. Trabalhou como Engenheira de Aplicação na indústria de petróleo, atuando como Gerente de Contrato. Mestrado em Engenharia Química na Universidade Federal da Bahia (UFBA), onde desenvolveu sua dissertação na área de Fluidodinâmica Computacional (CFD) aplicada à área de petróleo e gás. Atualmente é engenheira de produto em indústria automotiva.

Milena Marlim Caria de Souza

Engenheira química, com vivência em indústria petroquímica, mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente. Doutoranda em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Tem habilidades em: tratamento de água e efluentes, química ambiental, poluentes, remediação ambiental, impacto ambiental, minimização de efluentes industriais, matrizes aquosas ambientais, contaminantes orgânicos, interpretação de dados químicos laboratoriais, planejamento e construção de projetos e química laboratorial.

Olívia Maria Cordeiro de Oliveira

Graduação e mestrado em Geologia pela Universidade Federal da Bahia (UFBA) e doutorado em Geoquímica pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Professora titular do Departamento de Geofísica e membro do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro/UFBA). Membro da Comissão Gestora de Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP 36). Tem experiência na área de Geociências, com ênfase em Geoquímica Ambiental, atuando nos seguintes temas: Geologia e Geoquímica do Petróleo, Geociências Forense e Monitoramento Geoquímico.

Paulo Roberto Britto Guimarães

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade de Leeds, Inglaterra. Foi professor da Universidade Salvador (Unifacs) e da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Atuou como engenheiro de processo e projeto na Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados (FAFEN-BA), e como pesquisador na Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas (Unicamp) e Universidade Federal da Bahia (UFBA). Tem experiência nas áreas de Engenharia Química e Energia.

Regina Ferreira Vianna

Professora, conselheira no Conselho Acadêmico de Ensino (CAE) e pesquisadora no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia (PPEQ/UFBA). PhD pela University of Leeds, Inglaterra, mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Na indústria, atuou como Engenheira de Processos na Fertilizantes Nitrogenados do Nordeste SA (Nitrofertel). Atualmente, desenvolve pesquisas nas áreas de modelagem e simulação de processos químicos e petroquímicos e poços de petróleo.

Regina Lucia Moura Silva

Possui graduação em Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA), especialização em Química Analítica pela Universidade Federal da Bahia (UFBA) e atualmente é química no Núcleo de Estudos Ambientais. Tem experiência na área laboratório, com ênfase em cromatografia gasosa.

Ricardo de Andrade Medronho

Graduado em Engenharia Química e mestre pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), doutorado na University of Bradford/Inglaterra. Foi pesquisador visitante do GBF-Gesellschaft für Biotechnologische Forschung/Alemanha. Suas áreas de pesquisa se concentram, principalmente, nos seguintes temas: CFD - fluidodinâmica computacional; separação sólido/fluido; dispersão de gases; e processos biotecnológicos com células animais. Orienta teses, dissertações e trabalhos de final de curso e iniciação científica. É autor de capítulos de livros e de centenas de trabalhos científicos.

Ronaldo Costa Santos

Químico bacharel, mestre em Físico-Química, doutor em Engenharia Química e pós-doc em Engenharia Química pelo Programa de Recursos Humanos em Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia (PEMA/UFBA/PRH36). Na Universidade de Tecnologia e Ciências (Rede

UNIFTC), atuou como diretor de Pós-Graduação e Inovação, e docente na área de Termodinâmica, Físico-Química e Inorgânica. Membro conselheiro do Conselho Regional de Química (CRQVII). Desenvolve projetos na área de catálise heterogênea, com ênfase em petróleo, petroquímica, transformação de biomassa e meio ambiente.

Rui Jesus Lorenzo Garcia

Graduação em Bacharelado em Química, mestrado em Química Analítica e doutorado em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Atualmente é químico do Laboratório de Estudos do Petróleo (Lepetro), e atua principalmente nos seguintes temas: análise de metais e semimetais, impactos ambientais e biorremediação. Especialista na operação de equipamentos de diferentes técnicas. Desenvolve pesquisas relacionadas com a química analítica/geoquímica do petróleo. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Analítica/Geoquímica do Petróleo.

Sarah Adriana Rocha Soares

Licenciada e bacharel em Química, mestre e doutora em Química Analítica pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Possui experiência na área Química, com ênfase em Química Analítica, Análise de Traços e Química Ambiental nos temas demanda química de oxigênio em água, determinação espectrofotométrica de cobre em aguardente de cana, análise de nutrientes, metais e compostos orgânicos em água do mar e sedimento de manguezal. Tem experiência na área de Geociências, com ênfase em Geoquímica, atuando principalmente em temas como: geoquímica do petróleo e geoquímica inorgânica e interpretação de resultados.

Silvana Mattedi e Silva

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA), mestre e doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Realizou estágio pós-doutoral em Química Teórica na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Realizou

estágio pós-doutoral na área de Termodinâmica de líquidos iônicos na Universidade de Santiago de Compostela, Espanha. Realizou estágio pós-doutoral na Universidade Monash, Austrália. É professora titular da Universidade Federal da Bahia (UFBA) com experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Termodinâmica Aplicada.

Thaíse da Silva Borges

Licenciada e bacharel em Química pela Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), mestra em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA) e especialista em Análise Ambiental pela Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

Valdinei Santos de Souza

Graduação em Química e mestrado em Química Analítica pela Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB) e doutorado pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Atualmente é professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia Baiano (IFBaiano). Trabalha com temas voltados para determinação de metais em amostras ambientais, alimentos e biológicas. Possui experiência na utilização de equipamentos de espectrofotometria (UV - visível) e espectrometria de absorção atômica com chama, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

Formato: 17 x 24 cm
Fontes: Ashbury, Barlow
Miolo: Papel Off-Set 75 g/m2
Capa: Cartão Supremo 300 g/m2
Impressão: Gráfica 3
Tiragem: 300 exemplares

Antônio Fernando de Souza Queiroz

Possui graduação em Geologia pela Universidade Federal da Bahia (UFBA), mestrado em Geociências/Geoquímica de Manguezais (UFBA) e doutorado em Geologia/Geoquímica do Meio Ambiente/Geoquímica de Manguezais (ULP/França). É professor titular do Departamento de Oceanografia Instituto de Geociências (Igeo) da UFBA e professor do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro).

Gisele Mara Hadlich

Graduada em Agronomia pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), especialização em Engenharia de Meio Ambiente - opção Solos (Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, França), mestrado e doutorado em Geografia (UFSC). Professora titular da Universidade Federal da Bahia (UFBA), lotada no Instituto de Geociências.

Ícaro Thiago Andrade Moreira

Doutorado em Geologia Ambiental pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Professor do Departamento de Engenharia Ambiental e coordenador do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro-UFBA).

Kleberston Ricardo de Oliveira Pereira

Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade de São Paulo (USP). É pesquisador visitante do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (PRH36).

Leonardo Sena Gomes Teixeira

Doutor em Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). É professor associado da UFBA, vice-coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química, membro do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro) e vice-coordenador do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente.

Luiz Carlos Lobato dos Santos

Doutor em Engenharia Química pela The University of Manchester, Inglaterra. É professor permanente dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) e em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro), da Universidade Federal da Bahia (UFBA), e coordenador do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (PRH36).

O petróleo e o meio ambiente é um livro extraordinário que explora petróleo, meio ambiente, geoquímica, química e engenharia. Desvenda os segredos do recurso mais valioso do nosso planeta, investigando os intrincados processos e transformações da indústria do petróleo. O livro aborda as implicações ambientais e o impacto global do uso do petróleo. Combina ciência e vida cotidiana, tornando conceitos complexos acessíveis e cativantes. Os autores misturam fatos científicos com histórias convincentes, destacando a natureza multifacetada do petróleo e sua profunda influência. O livro celebra a engenhosidade humana, desde técnicas de extração inovadoras até soluções ecológicas, vislumbrando um futuro sustentável. Ele desafia o pensamento convencional, incitando os leitores a reconsiderar sua relação com o petróleo e adotar fontes alternativas de energia. Adequado para cientistas, indivíduos com consciência ambiental ou curiosos, este livro educa e inspira, oferecendo uma nova perspectiva sobre o poder do petróleo, a beleza de nosso meio ambiente e o potencial humano.

ISBN 978-65-5630-609-4



9 78 65 56 30 60 94