

1 Metodologia

Neste capítulo, apresenta-se a metodologia utilizada nesse trabalho, incluindo a descrição do experimento, materiais e técnicas analíticas utilizadas nas análises geoquímicas dos componentes do petróleo que chegou à costa das praias de Praia Brava e Prainha e teve como foco avaliar o grau de intemperismo do óleo derramado da plataforma P-53 levando em consideração seu tempo de permanência no mar, bem como as condições meteorológicas e oceanográficas observadas na região durante o período do derrame.

1.1 Coleta e limpeza das amostras de óleo derramado - *Tarballs*

Oito amostras de *tarballs* foram coletadas na Região dos Lagos, RJ no dia 3 de abril de 2019, sendo quatro amostras provenientes da Praia Brava, Armação de Búzios, nomeadas como B-1, B-2, B-3 e B-4, (Fig. 1) e quatro da Prainha de Arraial do Cabo, nomeadas como AC-1, AC-2, AC-3 e AC-4, (Fig. 2). As amostras, acondicionadas em papel alumínio, foram encaminhadas ao laboratório de geoquímica do LENEP/UENF para serem analisadas. Ao chegarem ao laboratório as amostras foram separadas da areia e de outros detritos através da solubilização do óleo intemperizado com diclorometano até a dissolução completa do óleo e, em seguida, foi adicionado sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para remover a água possivelmente emulsionada no óleo. Essa solução foi filtrada, transferida para outro béquer previamente pesado e o solvente foi evaporado, após a evaporação completa do solvente, verificada através da medida de massa constante, as amostras foram pesadas e armazenadas em frascos ambar na geladeira para posteriores análises cromatográficas.

B-1	B-2	B-3	B-4
-----	-----	-----	-----



Figura 1 – Amostras B-1, B-2, B-3 e B-4 de óleo coletadas na Praia Brava (Armação de Búzios, RJ)

AC-1	AC-2	AC-3	AC-4
------	------	------	------



Figura 2 – Amostras AC-1, AC-2, AC-3 e AC-4 de óleo derramado coletadas na Prainha (Arraial do Cabo, RJ)

Na Figura 3 encontra-se o fluxograma analítico contendo as etapas de preparação das amostras e as análises cromatográficas necessárias para a caracterização geoquímica das amostras de óleo degradados.

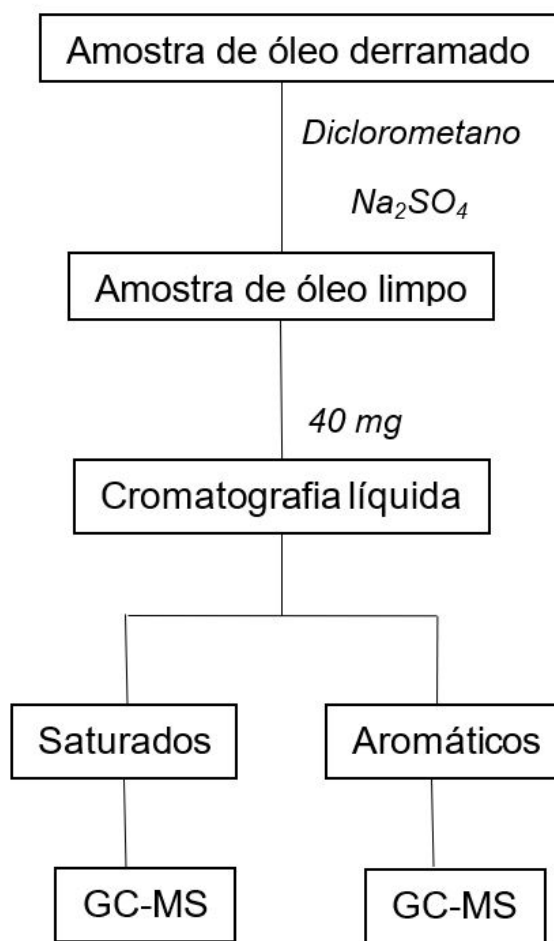


Figura 3 – Fluxograma das etapas do trabalho

1.2 Análise de n-alcanos e isoprenóides por Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Ionização de Chama

A análise de óleo derramado para obtenção do conteúdo de n-alcanos e isoprenóides das amostras coletadas foi realizada utilizando um cromatógrafo de fase gasosa da Agilent Technologies (6890N) com detector de ionização por chama (CG-DIC), auto injetor G4513A e coluna capilar (30,0 m x 320 μm x 0,25 μm) de sílica fundida HP-5 (5% fenil – 95 % metilsiloxano), utilizando ar sintético e H₂ como gases de chama, e N₂ como gás de make up. O gás de arraste utilizado foi o Hélio com fluxo constante de 2 mL.min⁻¹, com injeção splitless. A temperatura do injetor e do detector foram mantidas a 290°C e 320°C, respectivamente. A programação de temperatura adotada para a coluna cromatográfica foi de 40°C a 310°C a uma taxa 6°C.min⁻¹, permanecendo na temperatura final por 19 min. Foi injetado 1 μL da amostra diluída em diclorometano na concentração de 0,01 mg. μL^{-1} e utilizado como padrão interno o -androstano na concentração de 0,02 mg.mL⁻¹. Todos os dados foram processados pelo software MSD Chemstation do equipamento.

1.3 Separação das frações de compostos saturados, aromáticos e polares por cromatografia líquida

Cerca de 40 mg das amostras de óleo derramado foram submetidas à cromatografia líquida de coluna aberta, utilizando como fase estacionária sílica gel previamente ativada. Para a separação das frações de saturados, aromáticos, e compostos polares (NSO) foram utilizados solventes de grau cromatográfico da Sigma-Aldrich (Brasil). A fração dos hidrocarbonetos saturados foi obtida a partir da eluição com 30 mL de n-hexano, os hidrocarbonetos aromáticos com 30 mL da mistura n-hexano: diclorometano (8:2 v/v) e polares com 30 mL da mistura diclorometano:metanol (9:1 v/v). Cada fração foi recolhida em frasco âmbar previamente pesado, o solvente foi evaporado e, posteriormente, tiveram suas massas registradas.

1.4 Análise geoquímica dos compostos biomarcadores saturados e aromáticos do petróleo por Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM)

As frações de saturados das amostras coletadas foram submetidas a análise por CG/EM para avaliação dos biomarcadores saturados do petróleo. As análises foram realizadas em um cromatógrafo em fase gasosa *Agilent Technologies 6890N*, equipado com uma coluna DB-5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura do filme), acoplado a um detector seletivo de massas *Agilent 5973 MSD*. A programação de temperatura utilizada na análise dos hidrocarbonetos saturados foi inicialmente de 60°C por 2 min, seguida por aquecimento a uma taxa de 22°C.min⁻¹ até 200°C, mantida a esta temperatura por 3 min e, por fim, aquecida até 300°C a uma taxa de 3°C.min⁻¹, esta temperatura final mantida por 25 minutos. O gás de arraste utilizado foi o Hélio com fluxo constante de 1 mL.min⁻¹ e a temperatura do injetor e da linha de transferência foi de 300°C e 280°C, respectivamente. O espectrômetro de massas foi operado com energia de ionização de 70 eV e temperatura da fonte de íons de 230°C. A injeção foi realizada no modo *splitless*, com o volume de injeção de 1 µL da fração de saturados a uma concentração de 0,02 mg.µL⁻¹. Utilizou-se o monitoramento seletivo de íons (SIM, do inglês *Single Ion Monitoring*) como modo de análise para os compostos das famílias dos terpanos tricíclicos e pentacíclico (m/z 191) e esteranos (m/z 217). Todos os dados foram processados pelo *software MSD Chemstation* do equipamento.

As frações de hidrocarbonetos aromáticos das amostras foram submetidas a análise por CG/EM para avaliação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e biomarcadores aromáticos do petróleo utilizando o mesmo equipamento. A programação de temperatura utilizada na análise dos hidrocarbonetos aromáticos foi inicialmente de 70°C por 1 min, seguida por aquecimento a uma taxa de 22°C.min⁻¹ até 110°C e mantida a esta temperatura por 1 min. O aquecimento segue até 200°C a uma taxa de 1,5°C.min⁻¹ permanecendo nesta por 1 min e, por fim, aquecimento até 300°C com taxa de 3,0°C.min⁻¹ permanecendo a 300°C por 10 minutos. O gás de arraste utilizado foi o Hélio com fluxo constante de 1,0 mL.min⁻¹ e a temperatura do injetor e da linha de transferência foi de 250°C para ambos. O espectrômetro de massas foi operado com energia de ionização de 70 eV e temperatura da fonte de íons de 230°C. A injeção foi realizada no modo split, com o volume de injeção de 1 µL da fração de saturados a uma concentração de 0,02 mg.µL⁻¹. Utilizou-se o monitoramento seletivo de íons como modo de análise para os compostos das famílias dos metil fenantrenos (m/z 192) e metil dibenzotiofeno (m/z 198). Todos os dados foram processados pelo *software MSD Chemstation* do equipamento.