

Caracterização a nível molecular do intemperismo por foto-oxidação dos compostos polares em caso de derramamento no mar

Sannya M. B. Côgo (PG)^{*1}, Karla P. Rainha (PQ)², Rayano R. Ribeiro (PQ)², Lays Rafalscki (PQ)¹, Lindamara M. Souza (PQ)¹, Wanderson Romão (PQ)³, Sandra A. D. F. (PQ)¹ e Eustaquio V. R. Castro (PQ)¹.

sannyabritto@gmail.com

¹Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 29075-910 Vitória -ES, Brasil

²Núcleo de Competências em Química do Petróleo -NCQP/Labpetro, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 29075-910 Vitória -ES, Brasil

³Laboratório de Química Forense, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), 29106-010 Vila Velha -ES, Brasil

Palavras-Chave: Derramamento de petróleo, intemperismo por foto-oxidação, alterações químicas, fração polar.

Introdução

No século XXI, o mundo sofreu grandes desastres ambientais quanto ao derramamento de petróleo em águas marinhas provocando prejuízo irreparáveis ao ecossistema e na modificação das características físicas e químicas dessa mistura complexa. O objetivo deste trabalho foi analisar a fração polar de um conjunto amostral denominado AMB1 (15,3 °API, petróleo pesado) submetido a processo de intemperismo por evaporação a 250°C+ (13,0 °API), seguido de um processo de foto-oxidação por 219 dias, simulando condições de derramamento em ambiente tropical. As frações foram analisadas usando a fonte Electrospray no modo positivo de ionização (ESI(+)) utilizando um espectrômetro de massas de modelo Orbitrap Exploris 480. A análise permitiu a comparação das alterações químicas induzidas pela foto-oxidação e a identificação de compostos oxigenados formados durante o processo.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na distribuição das classes de heteroátomos identificadas nas frações polares do conjunto de petróleo cru AMB1-polar. Verificou-se um aumento na abundância relativa de espécies contendo nitrogênio e oxigênio, em especial para as classes N₂[H], NO[H] e NO₂[H], indicando a formação de compostos mais funcionalizados ao longo do tempo. Embora a classe N[H] permaneça como a mais abundante em todas as amostras, observou-se uma leve redução em sua intensidade até os 219 dias, possivelmente devido à sua conversão em estruturas mais oxidadas. Essa diminuição está associada, presumivelmente, ao processo de foto-oxidação^{2,3}. As classes oxigenadas O₃[H], O₄[H], O₇[H] e O₈[H], caracterizadas pelo elevado número de oxigênio, também apresentam crescimento, sugerindo uma oxidação mais intensa nas frações polares ao longo do tempo de exposição. As transformações químicas podem ter modificado a polaridade dessas substâncias, aumentando sua solubilidade em água e, consequentemente, potencializando a toxicidade no ambiente aquático. A classe denominada "Outros" refere-se ao somatório das intensidades que apresentaram baixa intensidade relativa e/ou elevado erro na atribuição dos espectros de massas, não sendo individualmente consideradas na análise detalhada.

Conclusões

As caracterizações a nível molecular demonstram a importância de análises complementares para uma descrição abrangente do comportamento químico do óleo em casos de derramamento. O ESI(+)-Orbitrap MS foi sensível a uma gama de compostos polares, onde o aumento das espécies NO[H], NO₂[H] e O_x[H] com a passagem do tempo descreve uma tendência oxidante. Essas transformações influenciam diretamente o comportamento ambiental e a persistência do óleo no meio, sendo relevantes para a modelagem de impacto e estratégias de resposta em regiões tropicais.

Agradecimentos

As agências de fomento CAPES, FAPES, CNPq e Petrobras/Cenpes.

¹Daling, P. S.; Brandvik, J.; Mackay, D.; Johansen, O. Characterization of Crude Oils for Environmental Purposes. 7, 1990.

²Corilo, Y. E.; Podgorski, D. C.; McKenna, A. M.; Lemkau, K. L.; Reddy, C. M.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Oil Spill Source Identification by Principal Component Analysis of Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectra. Anal Chem. 85, 2013.

³Lima, B. D.; Martins, L. L.; de Souza, E. S.; Pudenzi, M. A.; da Cruz, G. F. Monitoring Chemical Compositional Changes of Simulated Spilled Brazilian Oils under Tropical Climate Conditions by Multiple Analytical Techniques. Mar Pollut Bull. 164, 2021