

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Mateus Mauricio de Oliveira



ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE ÓLEOS DO PRÉ-SAL PARA
IDENTIFICAÇÃO DE POSSÍVEIS CONTAMINANTES POR
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO: UMA ABORDAGEM POR
PIXELS

RIO DE JANEIRO

2025

Mateus Mauricio de Oliveira

ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE ÓLEOS DO PRÉ-SAL PARA IDENTIFICAÇÃO DE
POSSÍVEIS CONTAMINANTES POR FLUIDOS DE PERFURAÇÃO: UMA
ABORDAGEM POR PIXELS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Celeste Yara dos Santos Siqueira
Darlly Érika Silva dos Reis
Victor Gustavo Kelis Cardoso

Rio de Janeiro

2025

CIP - Catalogação na Publicação

O48a Oliveira, Mateus Mauricio de Análise
exploratória de óleos do pré-sal para identificação
de possíveis contaminantes por fluidos de
perfuração: uma abordagem por pixels. / Mateus
Mauricio de Oliveira. -- Rio de Janeiro, 2025.
61 f.

Orientadora: Celeste Yara dos Santos Siqueira.
Coorientadora: Darlly Érika Silva dos Reis.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2025.

1. Fluidos de perfuração. 2. Petróleo. 3.
Abordagem por pixels. 4. Quimiometria. 5.
Cromatografia gasosa. I. Siqueira, Celeste Yara dos
Santos , orient. II. Reis, Darlly Érika Silva dos ,
coorient. III. Título.

Mateus Mauricio de Oliveira

ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE ÓLEOS DO PRÉ-SAL PARA IDENTIFICAÇÃO DE
POSSÍVEIS CONTAMINANTES POR FLUIDOS DE PERFURAÇÃO: UMA
ABORDAGEM POR PIXELS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 17 de julho de 2025.

Celeste Yara dos Santos Siqueira, Prof.^a Dr.^a, IQ-UFRJ

Darilly Érika Silva dos Reis, DSc., IQ-UFRJ

Victor Gustavo Kelis Cardoso, DSc., FOOD-KU

Érika Christna Ashton Nunes Chrisman, D.Sc., EQ-UFRJ

Carla Reis de Araújo, D.Sc., EQ-UFRJ

Rio de Janeiro
2025

AGRADECIMENTOS

Dedico e agradeço esse trabalho primeiramente a Deus, por ter me dado calma, força e sabedoria em todos os momentos, mas principalmente durante a graduação, iluminando meu caminho de maneira incondicional.

Aos meus pais, Rozane e Rodney, por terem sido e serem o meu alicerce, não apenas durante minha faculdade como em todas as etapas da minha vida. Obrigado por sempre me apoiarem nas minhas decisões, puxando minha orelha quase sempre, mas visando meu bem. Obrigado por sempre estarem onde estiveram por mim, no meu desespero pré-avaliação, na minha angústia quanto à incerteza se estou no caminho certo e nos momentos que eu mais questioneei se eu iria conseguir. Vocês nunca desistiram de mim. Agradeço, pois nada disso seria possível sem vocês.

À minha irmã, Mariane, pelo exemplo de persistência e determinação para correr atrás dos meus sonhos e sobretudo pelas inúmeras vezes que me hospedou nas vésperas de prova, facilitando meu trajeto ao fundão.

Aos meu grupo de amigos, em especial à “T.T.”, por tornarem tudo mais leve. O exaustivo dia de estágio e faculdade sempre era recompensado pelas horas de descontração no Discord.

Aos amigos Allan, Marcus e Maria Eduarda, que apesar da grade destoante, sempre arrumavam um jeito de fazer companhia no bandeirão. O companheirismo de vocês foi sem dúvidas revigorante na minha trajetória.

Aos amigos Julio, Juliana e Giovana pelas jogatinas e entretenimento toda sexta-feira, sendo uma válvula de escape da rotina acadêmica exaustiva.

Ao grupo de caronas “Bangu-Fundão”, por me proporcionar uma ida e vinda à faculdade mais tranquila e menos exaustiva se comparada à aventura que os transportes públicos proporcionam.

À minha orientadora Celeste, por nunca desacreditar de mim, desde o início do projeto de extensão em 2021 até minha finalização de curso com o TCC. Foram muitos ensinamentos acadêmicos passados, mas carrego comigo também seu exemplo de parceria, respeito e educação como professora e como ser humano.

À minha coorientadora Darlly, pela paciência e apoio de sempre. Os dias foram mais leves sob sua coorientação.

Ao meu coorientador Victor, pela disponibilidade e, mesmo à distância, pela colaboração com o meu trabalho, tornando-o possível.

À pesquisadora Mônica, pelo tempo dedicado ao meu aprendizado no âmbito da quimiometria, permitindo utilizar a ferramenta na prática para o presente estudo.

À pesquisadora Dayane, pelo conhecimento técnico e dicas repassadas para o aperfeiçoamento do trabalho.

Ao LADETEC, que me acolheu e contribuiu veementemente na minha formação curricular, com projetos de extensão e iniciação científica, participação de semanas acadêmicas e cursos complementares.

Ao projeto GSP e à Petrobrás, que permitiram a utilização das amostras de óleo e fluidos de perfuração no meu TCC.

Por fim, ao grupo NUGEM, pela parceria e contribuição individual de cada membro na elaboração deste trabalho.

RESUMO

OLIVEIRA, Mateus Mauricio de. **Análise Exploratória de Óleos do Pré-sal para Identificação de Possíveis Contaminantes por Fluidos de Perfuração: uma Abordagem por Pixels**. Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

A caracterização de óleos crus é tema de interesse pela indústria petrolífera, sendo capaz de fornecer informações geoquímicas valiosas. No entanto, um entrave no processamento dessas amostras se dá pela recorrente contaminação por fluidos de perfuração, dado que estes possuem em sua formulação compostos que coeluem com os extratos petrolíferos. Somado ao problema, os laboratórios de pesquisa costumam receber um grande volume de amostras, sem saber ao certo quais delas foram afetadas pelo fluido. Técnicas analíticas avançadas como a cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (CG×CG-EMTdV) são capazes de lidar com o problema de contaminação, mas em contrapartida exigem muito tempo para o processamento dos dados. Nesse contexto, a utilização de métodos estatísticos multivariados pode auxiliar na interpretação de um conjunto grande de amostras de forma rápida e preliminar, pela observação de padrões e tendências. Portanto, o presente trabalho explorou a abordagem por pixels apoiada na análise de componentes principais (PCA) para um conjunto de 18 amostras de óleo, utilizando como dados brutos os cromatogramas bidimensionais obtidos por CG×CG-EMTdV. Outras técnicas analíticas como a cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização por chama (CG-DIC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) foram utilizadas para observar o perfil cromatográfico das amostras de petróleo e posteriormente compará-los com o perfil dos fluidos de perfuração, que também foram fornecidos para o estudo, buscando identificar as possíveis lamas contaminantes. A ferramenta quimiométrica se mostrou eficiente no isolamento de amostras contaminadas e não contaminadas, discriminação dos principais analitos responsáveis pela contaminação e na atribuição ao conjunto de amostras dois tipos de enriquecimento principais. Apesar disso, vale reconhecer como limitação do trabalho o número reduzido de amostras, o que pode impactar no desempenho e, por conseguinte, nos resultados fornecidos pelo modelo estatístico.

Palavras-chave: fluidos de perfuração; petróleo; CG×CG-EMTdV; quimiometria.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Mateus Mauricio de. **Exploratory Analysis of Pre-salt Oils for the Identification of Possible Contaminants from Drilling Fluids: a Pixel-based Approach.**

Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

The characterization of crude oils is of interest to the petroleum industry, as it can provide valuable geochemical information. However, a major challenge in processing these samples is the recurrent contamination by drilling fluids, since these fluids contain compounds in their formulation that coelute with petroleum extracts. Adding to the problem, research laboratories often receive a high volume of samples without knowing certainly which ones have been affected by the fluid. Advanced analytical techniques such as comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry (GC×GC–TOFMS) are capable of addressing the contamination issue, but in contrast, require a significant amount of time for data processing. In this context, the use of multivariate statistical methods can assist in the rapid and preliminary interpretation of large sample sets by identifying patterns and trends. Therefore, the present study explored a pixel-based approach supported by principal component analysis (PCA) applied to a set of 18 oil samples, using as raw data the two-dimensional chromatograms obtained by GC×GC–TOFMS. Other analytical techniques such as gas chromatography coupled with flame ionization detection (GC–FID) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC–MS) were used to observe the chromatographic profiles of the petroleum samples and subsequently compare them with the profiles of the drilling fluids, which were also provided for the study, aiming to identify possible contaminating muds. The chemometric tool was effective in isolating contaminated and non-contaminated samples, in discriminating the main analytes responsible for contamination and in assigning two main types of enrichment to the sample set. Nevertheless, a limitation of the study should be acknowledged regarding the reduced number of samples, which may impact the performance and, consequently, the results provided by the statistical model.

Keywords: drilling fluids; petroleum; GC×GC–TOFMS; chemometrics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 2.1 - Principais funções exercidas pelo fluido de perfuração.
- Figura 2.2 - Localização da Bacia de Santos e extensão da região do pré-sal.
- Figura 2.3 - Esquematização das técnicas cromatográficas existentes.
- Figura 2.4 - Esquematização das técnicas cromatográficas abordadas e suas particularidades.
- Figura 2.5 - Esquema de um detector de ionização por chama.
- Figura 2.6 - Esquema de um CG-EM.
- Figura 2.7 - Espectro de massas verdadeiro do 1-pentadeceno
- Figura 2.8 - Esquema de um instrumento CGxCG genérico, com o modulador M localizado entre as colunas D1 e D2. As colunas podem estar localizadas no mesmo forno ou em fornos diferentes.
- Figura 2.9 - Geração e visualização de um cromatograma CGxCG.
- Figura 2.10 - Cromatograma de íons totais (TIC) genérico, ressaltando um pixel.
- Figura 2.11 - Etapas para redimensionamento das amostras por CG×CG-EMTdV
- Figura 2.12 - Ilustração das componentes principais PC1 e PC2 dispostas no espaço tridimensional.
- Figura 4.1 - Cromatogramas unidimensionais CG-DIC referentes à: (a) amostra #A11, (b) amostra #A45 e (c) amostra #A46.
- Figura 4.2 - Cromatogramas unidimensionais CG-DIC referentes à diferentes amostras de óleo cru do artigo. Os eixos y representam os sinais do DIC. As áreas sombreadas em cada cromatograma correspondem aos alcenos.
- Figura 4.3 - Cromatogramas de íons totais referentes à: (a) amostra #A11, (b) amostra #A45 e (c) amostra #A46.
- Figura 4.4 - Gráfico de *Scores* do modelo PCA aplicado para investigar a contaminação dos óleos por fluido de perfuração. Em verde, as amostras contaminadas; em amarelo, as não contaminadas; em vermelho, as dopadas.
- Figura 4.5 - Gráfico de *loadings* para a PC1 do modelo PCA.
- Figura 4.6 - Gráfico de *loadings* para a PC2 do modelo PCA.
- Figura 4.7 - Cromatogramas unidimensionais CG-DIC referentes à: (a) fluido BR-MUL e (b) amostra #A11.
- Figura 4.8 - Cromatogramas unidimensionais CG-DIC referentes à: (a) fluido Ole1 e (b) amostra #A46.

Figura 4.9 - Cromatogramas de íons totais referentes à: (a) fluido BR-MUL e (b) amostra #A11, ampliados na região de contaminação. Em branco foram delimitados picos correspondentes à contaminação parafínica. Em amarelo, delimitaram-se picos correspondentes aos *n*-alcanos.

Figura 4.10 - Cromatogramas de íons totais do fluido Ole1 e da amostra #A46, respectivamente, ampliados na região de contaminação. Em branco foram delimitados picos correspondentes à contaminação olefínica. Em amarelo, delimitaram-se picos correspondentes aos *n*-alcanos. Em rosa, as regiões circulares representam a contaminação olefínica de fonte desconhecida.

Figura 4.11 - Cromatogramas de íons extraídos m/z 97 referentes à: (a) amostra #46 e (b) amostra #45, com ênfase nas regiões de contaminação olefínica, sendo: A- espectro de massas verdadeiro e espectro de massas da NIST de um analito na região C_{15} da amostra #A46; A'- espectro de massas verdadeiro e espectro de massas da biblioteca de um analito na região na região C_{15} da amostra #A45; B- espectro de massas verdadeiro e espectro de massas da NIST de um analito na região C_{17} da amostra #A46; B'- espectro de massas verdadeiro e espectro de massas da biblioteca de um analito na região C_{17} da amostra #A45.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Compostos contaminantes presentes no fluido BR-MUL.

Tabela 4.2 - Compostos contaminantes presentes no fluido Ole1.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG-DIC - Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Ionização por Chama

CG-EM - Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

CG×CG - Cromatografia Gasosa Bidimensional abrangente

CG×CG-EMTdV - Cromatografia Gasosa Bidimensional abrangente acoplada a Espectrometria de Massas por tempo de voo

DIC - detector de ionização por chama

EM - espectrômetro de massas

PCA - Análise de Componentes Principais

¹D - Primeira dimensão

²D - Segunda dimensão

TIC - *Total ion chromatogram*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 HISTÓRICO.....	16
2.2 FLUIDO DE PERFURAÇÃO.....	18
2.2.1 Definição.....	18
2.2.2 Classificação.....	20
2.3 ÁREA DE ESTUDO.....	21
2.4 CROMATOGRAFIA	22
2.4.1 Princípios da Cromatografia.....	22
2.4.2 Cromatografia Gasosa.....	23
2.4.2.1 Definição.....	23
2.4.2.2 Classificação.....	24
2.4.2.2.1 Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Ionização por Chama (CG-DIC).....	25
2.4.2.2.2 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	26
2.4.2.2.3 Cromatografia Gasosa Bidimensional abrangente acoplada a Espectrometria de Massas por tempo de voo (CG×CG-EMTdV).....	28
2.5 ANÁLISE BASEADA EM PIXELS	30
2.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	31
3 METODOLOGIA.....	33
3.1 MATERIAIS.....	33
3.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	34
3.3 AMOSTRAS DE ÓLEO CRU.....	34
3.4 AMOSTRAS DOPADAS.....	34
3.5 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	34
3.5.1 Cromatografia Gasosa Acoplada a Detector de Ionização Por Chama (CG-DIC) e Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	34

3.5.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional abrangente acoplada a Espectrometria de Massas por tempo de voo (CG×CG-EMTdV).....	34
3.6 INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA.....	35
3.6.1 Cromatografia Gasosa Acoplada a Detector de Ionização Por Chama (CG-DIC) e Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	35
3.6.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional abrangente acoplada a Espectrometria de Massas por tempo de voo (CG×CG-EMTdV).....	35
3.7 PROCESSAMENTO DOS DADOS.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	37
4.2 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR CHAMA (CG-DIC) E CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM).....	37
4.3 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO (CG×CG-EMTDV).....	40
4.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	42
4.4.1 Scores PCA.....	43
4.4.2 Loadings PCA.....	44
5 CONCLUSÕES.....	56
6 REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

Os óleos crus, mais conhecidos como petróleo, são oriundos de sistemas petrolíferos e representam uma matéria-prima utilizada na produção de derivados que se aplicam à manufatura de diferentes produtos, fazendo-se presente nos mais diversos setores industriais. Devido a imensa gama de aplicações do petróleo, vê-se nele uma fonte de recursos indispensável para o cotidiano humano, sendo responsável por contribuir expressivamente para o crescimento do PIB mundialmente, inclusive do Brasil (TRAMPUS, 2016).

A perfuração de poços para exploração dessa *commodity* é um processo complexo e de alto custo, fazendo-se necessário, primeiramente, realizar um estudo do perfil do poço para estipular sua viabilidade econômica ou não. Para tanto, métodos indiretos para medição de grandezas físicas e parâmetros relevantes para o processo de perfuração são comumente adotados, seja por perfis sônicos (sensoriamento remoto), amostragem de testemunho ou até pela inserção de sensores no poço. Conhecer as características do depósito facilita a escolha do fluido de perfuração ideal para atuar dentro da janela operacional de perfuração (COSTA, 2009), o que representa uma etapa importante, posto que esses fluidos são imprescindíveis durante a fase de exploração petrolífera, desempenhando inúmeras funções que tornam o processo viável.

A variação nas propriedades, composição e espectro do óleo de hidrocarbonetos é uma das principais incertezas que a indústria de petróleo e gás enfrentou por décadas. Tal imprecisão é ainda mais acentuada através de mudanças na condição de pressão e temperatura do fundo do poço até os limites operacionais da superfície, que muitas vezes resultaram em saída desnecessária de líquido ou mudança desfavorável no diagrama de fases do fluido (ZULKIPLI, 2020). Além disso, o volume invadido de fluido de perfuração nas zonas de descarga e de transição apresenta-se como outro fator prejudicial à validação da composição real do óleo cru, alterando significativamente as características do extrato do reservatório por meio de contaminação, além de danificar a permeabilidade do reservatório. O petróleo bruto contaminado eventualmente levará a uma avaliação errônea das propriedades do óleo do reservatório, o que afetará diretamente a estimativa geral do custo operacional (LALJI et al., 2022).

Técnicas qualitativas e quantitativas de caracterização de misturas complexas fazem-se necessárias para distinguir a parte óleo cru da parte fluido de perfuração e reconhecer essa

contaminação. A cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização por chama (CG-DIC) é comumente empregada para investigar a impressão digital de hidrocarbonetos e, apesar de contribuir na identificação de contaminação, a complexidade da matriz em estudo evidencia limitações dessa técnica, como coeluição e picos com baixa resolução (SANTOS et al., 2025). Uma segunda abordagem é feita por cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG×CG) acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (EMTdV), garantindo melhor resolução e separação dos analitos quando comparada à primeira técnica. No entanto, a avaliação dos dados gerados pela análise bidimensional é exaustiva e demanda demasiado tempo do analista.

Nesse sentido, um método inovador de pré-processamento de dados é aplicado no presente estudo: a abordagem por pixels. Esse método possibilita a exploração do cromatograma bidimensional de maneira mais rápida e fácil, e quando combinado com modelos estatísticos de análise exploratória permite trabalhar com conjunto de dados de alta complexidade, como no caso. Abordagens quimiométricas se fazem de extrema importância na extração de informações, agrupamento e observação de tendências.

Dessa forma, discutir a relevância da técnica por pixels na avaliação da contaminação de 18 amostras do óleo do reservatório por fluidos de perfuração é o objetivo principal deste estudo. Como objetivos específicos, o estudo propõe: (i) apresentar os perfis cromatográficos de três amostras do projeto por técnicas analíticas unidimensionais (CG-DIC e CG-EM) e bidimensionais (CG×CG-EMTdV); (ii) aplicar a abordagem por pixels e executar os respectivos códigos no ambiente de programação MATLAB, de modo a arranjar os dados cromatográficos para interpretação por modelos multivariados; (iii) aplicar a análise de componentes principais (PCA) ao conjunto de 18 amostras de óleo; (iv) interpretar os resultados dos *scores* e dos *loadings* referentes à cada componente principal (PC); (v) e comparar os perfis cromatográficos dos fluidos de perfuração e amostras contaminadas por CG-DIC apoiado a CG-EM e CG×CG-EMTdV, a fim de confirmar o enriquecimento dos óleos crus pelos fluidos do projeto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO

A perfuração de poços de petróleo é uma atividade datada de séculos. O interesse nessa matéria-prima e utilização possuem seus primeiros registros no Oriente Médio, com fins medicinais, como lubrificantes de equipamentos e armas e na calafetação de embarcações. Já na forma de betume, era usado no assentamento de tijolos, em vedação de muros e na

pavimentação de estradas, enquanto que nas guerras era utilizado em batalhas navais como material inflamável, no cerco de cidades e fortificações (MELLO, 2014).

Segundo relatos, no final do século XVIII o petróleo já era extraído de poços rasos na região de Baku, atualmente Azerbaijão, para produção de querosene de aviação. Além disso, o primeiro poço exploratório do mundo consta nessa região, com profundidade de 21 metros, onde também foi implantada a primeira destilaria de petróleo, em 1847. (SMIL, 2008).

Com o passar do tempo, o ser humano foi tomando conhecimento da vasta aplicabilidade do petróleo e seus derivados da destilação, sendo de interesse intensificar a exploração de jazidas e aperfeiçoar os métodos de perfuração existentes. As primeiras décadas do século XX ficaram marcadas pela expressiva evolução das técnicas de perfuração, contando com métodos de percussão, martelando uma ferramenta a cabo na terra. O final do século XIX, porém, já era palco do surgimento de uma tecnologia de perfuração que perdura até os dias atuais: a perfuração rotativa. Permitindo perfurar poços mais profundos e em menos tempo, esse método ampliou a profundidade dos poços de até 300 metros, em 1895, para 1800 metros, em 1918, e para 3000 metros, em 1930 (YERGIN, 2010; SMIL, 2008; THOMAS, 2001). A perfuração rotativa foi responsável por introduzir um elemento-chave nos processos de exploração atuais: o fluido de perfuração.

Inicialmente tendo sua importância reconhecida em 1887, em uma patente concedida ao cientista Chapman, foi apresentada a relevância da utilização de argila, grãos e cimento como aditivos em fluidos de perfuração a base de água (CHAPMAN, 1890). Porém, junto à invenção surgiu-se também problemas relacionados à instabilidade dos poços frente à água presente no fluido de perfuração, a qual é responsável pelos efeitos de inchaços e colapso do poço (SOUZA, 2007). A preocupação era ainda maior com formações reativas, que consistem naquelas que apresentam alterações significativas de volume por causa da presença de umidade (PETIT, 2006 apud LUCENA, 2015).

Tendo em vista a necessidade de se produzir fluidos de perfuração de maior qualidade, eficiência e que corrigissem as falhas do fluido aquoso proposto por Chapman, foram décadas de pesquisa e busca de matérias-primas substituintes para a formulação do fluido, principalmente pensando em uma nova fase dispersante. Dessa forma, a partir de meados dos anos 40 começaram a surgir novos fluidos de perfuração no mercado utilizando óleo como base, produzidos pela empresa Oil Base Drilling Fluid Company (EUA). Paralelamente, a empresa Halliburton lançou um fluido a base de asfalto e óleo, sendo este resultante de uma reação envolvendo óleo de origem animal, hidróxido de sódio e silicato de sódio, trazendo com o

produto a solução dos problemas de instabilidade provocados pela água. No entanto, trouxe também problemas ambientais associados (SEIXAS, 2010).

Na tentativa de reduzir a nocividade de lamas de óleo convencionais ao meio ambiente, especialmente a ambientes marinhos, conduziu-se ao desenvolvimento de lamas de óleo mineral e posteriormente, no início dos anos 1980 (BAROID, 1994), de lama de óleo vegetal modificado. Todavia, este último é muito mais caro que o diesel ou o óleo mineral (CAENN; CHILLINGAR, 1995).

Nesse contexto, surgem os fluidos de perfuração a base de compostos sintéticos (SBDF), os quais vêm ganhando cada vez mais espaço no cenário mercadológico atual. Sua popularização se deve à necessidade dos fluidos de possuírem características semelhantes aos fluidos à base de óleo, porém, que causassem menos danos ambientais, sendo menos tóxicos e mais biodegradáveis (MAIRS et al., 2000 apud GUIMARÃES; ROSSI, 2007). Como substitutos químicos do fluido à base de óleo diesel ou mineral em lamas, os ésteres foram os pioneiros na formulação dos SBDF, seguidos dos hidrocarbonetos poli alfa olefinas (PAO), parafinas sintéticas (*n*-parafina), alfa olefina linear (LAO) e olefina interna (IO) (RAZALI et al., 2018). O fluido de perfuração Petrofree, da Baroid, foi o primeiro substituto sintético comercialmente disponível para lamas de óleo (Carlson, 1994), à base de ésteres. Metil glicosídeo e poliálcoois, que são materiais parcialmente solúveis em água, também estão sendo avaliados como possíveis substituintes ao óleo (CAENN; CHILLINGAR, 1995). Apesar da maioria dos substitutos serem derivados de hidrocarbonetos, apresentando ainda certo grau de toxicidade, é relatado que o SBDF é menos tóxico e degrada mais rápido que o diesel e os óleos minerais (RAZALI et al., 2018).

2.2 FLUIDO DE PERFURAÇÃO

2.2.1 Definição

Define-se fluido de perfuração como qualquer fluido circulante que torne a operação de perfuração viável (API, 1991), garantindo rapidez e segurança durante a atividade. No que tange a sua composição, sabe-se que essa lama de perfuração, assim comumente referido, consiste numa mistura complexa de sólidos, líquidos, produtos químicos e, às vezes, até gases, podendo assumir aspecto de suspensão, dispersão coloidal e emulsão, dependendo do aspecto físicos de seus constituintes (THOMAS et al, 2001). Dependendo da categoria, os fluidos de perfuração podem receber aditivos, podendo ser eles materiais de ponderação, viscosificantes, aditivos de

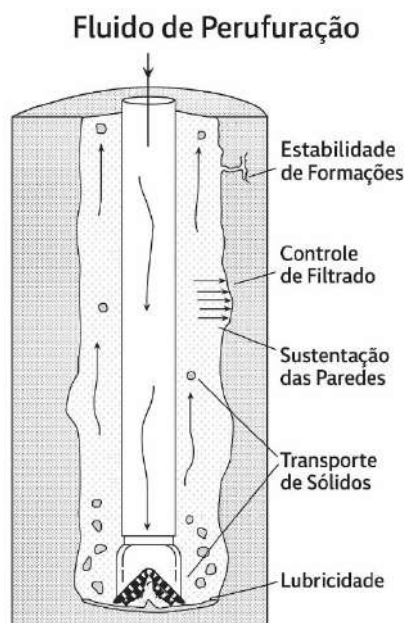
controle de filtração e alcalinidade, dispersantes/desfloculantes/diluentes, tensoativos e emulsificantes, inibidores de xisto ou corrosão, lubrificantes e materiais para controle de perda de circulação (LCMs) (IADC, 2014).

Com relação a suas funções, destacam-se:

- Controlar as pressões internas do poço;
- Remover os cortes de perfuração de baixo da broca e transportá-los à superfície;
- Manter a estabilidade mecânica e química do poço;
- Fornecer energia hidráulica à broca e a outras ferramentas do fundo do poço;
- Arrefecer e lubrificar a broca e a coluna de perfuração;
- Permitir avaliação adequada da formação;
- Suspender ou minimizar o assentamento de cascalhos de perfuração ou material de peso quando a circulação é interrompida, permitindo, ainda, a remoção desses cascalhos no sistema de processamento de fluidos de superfície;
- Formar uma torta de filtro fina, dura e de baixa permeabilidade, encobrindo formações permeáveis (IADC, 2014).

A Figura 2.1 mostra, de maneira esquematizada, funções essenciais desempenhadas pelo fluido de perfuração:

Figura 2.1 - Principais funções exercidas pelo fluido de perfuração.



2.2.2 Classificação

Em consonância com Caenn et al. (2011), a classificação de um fluido de perfuração é feita em função de sua composição, sendo os dispersantes o principal critério de separação. Resumidamente, uma dispersão consiste num sistema no qual uma substância (disperso) encontra-se disseminada na forma de pequenas partículas no interior de outra (dispersante), no caso esse último podendo ser água, óleo ou gás, como procedem:

- Fluido à base de água: fluido com água como fase contínua e principal componente, podendo ser doce, dura ou salgada. Possui papel importante na promoção de um meio de dispersão para os materiais coloidais presentes, principalmente argilas e polímeros, que são responsáveis por controlar a viscosidade do meio, índice de escoamento, garantir uma boa taxa de remoção de sólidos perfurados e conferir estabilidade às paredes do poço;
- Fluido à base de óleo: fluido com óleo como fase contínua, composto geralmente de hidrocarbonetos líquidos, com pequenas gotículas de água ou solução aquosa compondo a fase descontínua. Considerando o grau de poluição e alto custo de partida, fluidos empregando óleos como dispersante são menos populares que os que empregam água. Suas propriedades conferem excelentes resultados quando aplicados em certos poços, como os de alta pressão e alta temperatura (HPHT), formações de folhelhos argilosos e plásticos e algumas formações salinas, por exemplo.
- Fluido à base de gás: Nesse caso o ar ou gás (nitrogênio, gás natural) é utilizado parcialmente ou totalmente como fluido de circulação na perfuração rotativa. Sendo fluidos de baixa densidade, são utilizados preferencialmente em zonas de perdas de circulação severa e formações produtoras com pressão muito baixa ou com susceptibilidade a danos. (THOMAS et al, 2001);
- Fluidos sintéticos: classe desenvolvida posteriormente frente às barreiras ambientais, com formulações que variam entre ésteres, parafinas sintéticas, PAOs, LAOs e IOs, como descrito na seção 2.1.

2.3 ÁREA DE ESTUDO

Uma bacia sedimentar consiste em uma depressão pré-existente em determinada região da crosta terrestre que, com o passar do tempo, veio a reter diversos tipos de sedimentos, como matéria orgânica proveniente de animais e vegetais, partículas de rochas, entre outros. Com isso, o peso e pressão exercidos pela massa sedimentar geraram novas subsidências e deformações, etapa essa responsável pela transformação dos sedimentos em rochas sedimentares (SILVA; POLIS, 2022).

Nesse sentido, o estudo e investigação de bacias sedimentares faz-se essencial pois podem fornecer informações geológicas relevantes acerca da formação do planeta ao longo do tempo, bem como apontar regiões com grande potencial de exploração. Isso porque as rochas sedimentares são geradoras de hidrocarbonetos naturais, tais como petróleo, gás natural e carvão, que são recursos naturais de grande importância na economia mundial (Brüch, 2012).

Considerada a maior bacia offshore do país, a Bacia de Santos é, atualmente, a maior produtora de petróleo e gás natural no Brasil, representando praticamente três quartos da produção total do país, segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2023). Com uma área de aproximadamente 350 mil km^2 e extensão que vai de Cabo Frio (RJ) até o alto de Florianópolis (SC) — vide Figura 2.2 — a Bacia atinge profundidades de até 5 mil metros (MOREIRA et al., 2007 apud MARTINS et al., 2021).

As amostras do presente trabalho, bem como os fluidos de perfuração, foram coletadas dos poços petrolíferos presentes nos reservatórios do pré-sal da Bacia dos Santos, no Campo de Búzios. A camada pré-sal compreende uma formação rochosa localizada no subsolo da costa do país, estendendo-se entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo. Esse conjunto de rochas localiza-se sob uma vasta camada de sal, de espessuras de até 2 mil metros, de modo a criar uma camada selante e, assim, garantir uma geração de óleo de ótima qualidade (PETROBRAS, 2022).

Figura 2.2 - Localização da Bacia de Santos e extensão da região do pré-sal.



Fonte: Martins et al. (2021).

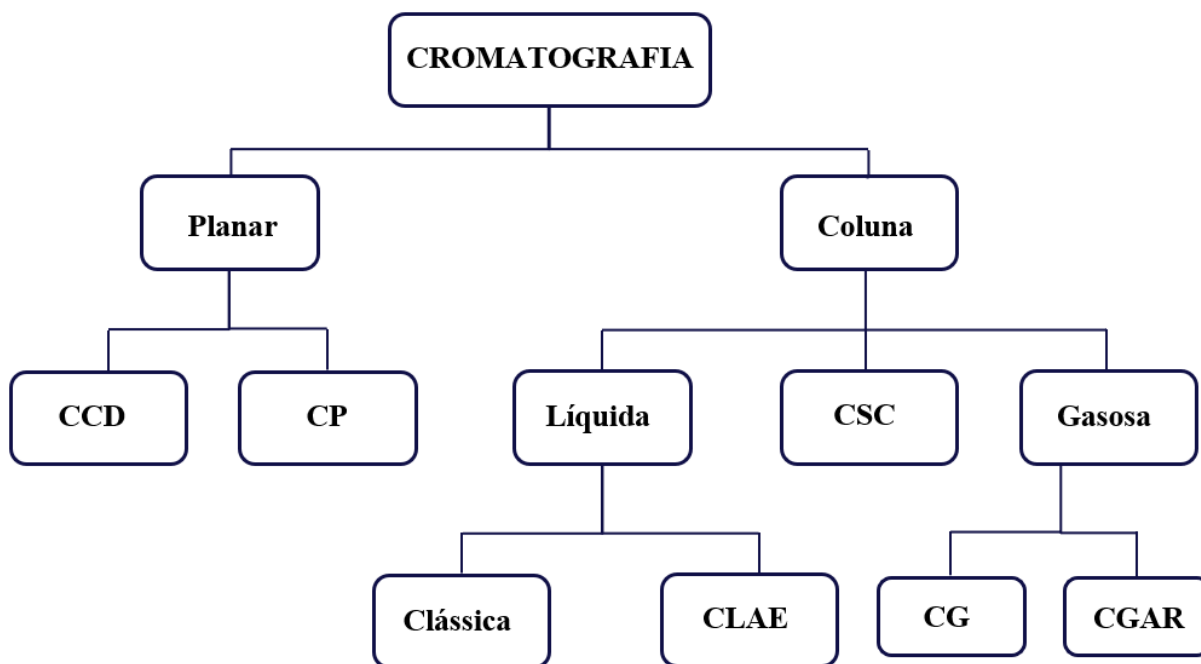
2.4 CROMATOGRAFIA

2.4.1 Princípios da Cromatografia

A cromatografia é a técnica de separação mais utilizada em laboratórios, com o objetivo de alcançar uma separação adequada de analitos no menor tempo possível, garantindo sua correta identificação, purificação e quantificação. A premissa básica do processo cromatográfico é que os distintos compostos têm propriedades diferentes, tais como absorção, solubilidade, troca iônica e afinidade que podem ser regulados e explorados através de vários mecanismos de separação, fazendo com que analitos possam eluir através da fase estacionária em velocidades diferentes, de modo a permitir sua separação em misturas complexas (BELLOT; CONDORET, 1993). Desde sua invenção, em 1903, por Tswett, a cromatografia evoluiu muito, concedendo o prêmio Nobel à dupla Martin e Synge pela descoberta da cromatografia de partição, sendo pioneiros também a realizar a separação de aminoácidos com tiras de papel e por viabilizarem a cromatografia gás-líquido (LOVELOCK, 2004).

Atualmente, são muitas as técnicas cromatográficas. Dentre as principais, classificadas quanto à fase estacionária, destacam-se a cromatografia em papel e em camada delgada pelo método planar, enquanto que as cromatografias gasosa, líquida e supercrítica se dispõem como método em coluna (LIMA, 2022), vide Figura 2.3.

Figura 2.3 – Esquematização das técnicas cromatográficas existentes.



CCD: cromatografia em camada delgada; CP: cromatografia em papel; CSC: cromatografia supercrítica;
CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência; CG: cromatografia gasosa; CGAR: cromatografia gasosa de alta eficiência.

Fonte: Lima (2022)

2.4.2 Cromatografia Gasosa

2.4.2.1 Definição

A técnica de cromatografia gasosa consiste num método físico-químico de separação de misturas complexas por meio de uma fase gasosa, a qual impulsiona as moléculas ao longo da coluna, e uma fase estacionária, que desenvolve interações químicas com os elementos constituintes da mistura. Dessa forma, os compostos são separados pela diferença de pontos de ebulição e afinidade química com a fase estacionária (NETO; NUNES, 2003 apud MEDEIROS, 2023).

Abaixo encontram-se aspectos positivos e negativos do método em questão.

Vantagens:

- Alto poder de resolução;
- Alta sensibilidade (10^{-12} g);
- Exige pequenas quantidades de amostra.

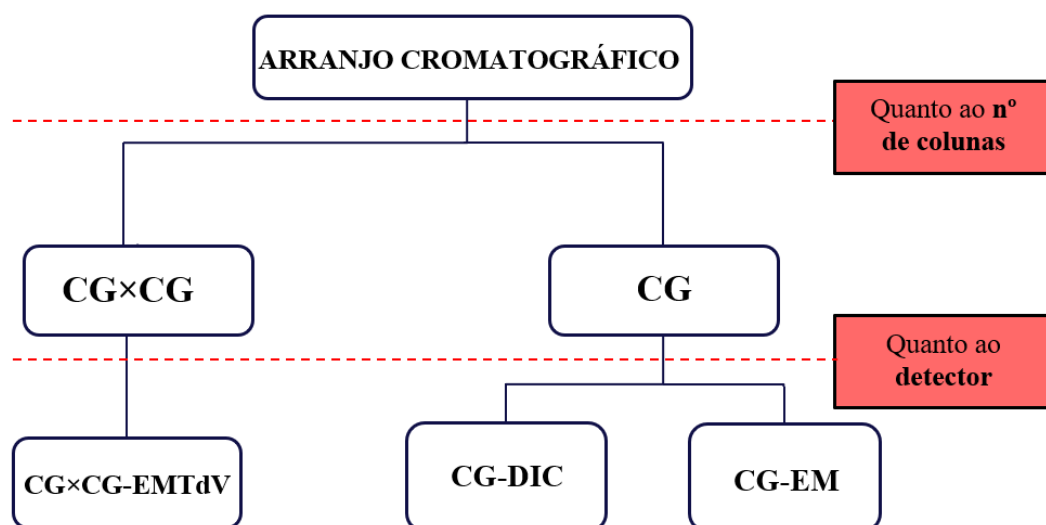
Limitações:

- Deve-se trabalhar com substâncias voláteis e termicamente estáveis (ou que forme algum derivado com tais características);
- Requer preparo da amostra, o que torna o método suscetível a interferências e contaminações;
- Tempo e custo elevado (LIMA, 2022).

2.4.2.2 Classificação

A cromatografia gasosa pode possuir inúmeros arranjos, dependendo da abordagem e do problema analítico proposto. No presente trabalho, as técnicas cromatográficas utilizadas se diferiram quanto ao n° de colunas utilizadas (análise unidimensional ou bidimensional), bem como quanto ao tipo de detector (de massas ou de ionização por chama). A Figura 2.4 discrimina as três técnicas analíticas utilizadas e suas particularidades:

Figura 2.4 – Esquematização das técnicas cromatográficas abordadas e suas particularidades.



Fonte: elaboração própria.

2.4.2.2.1 Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Ionização por Chama (CG-DIC)

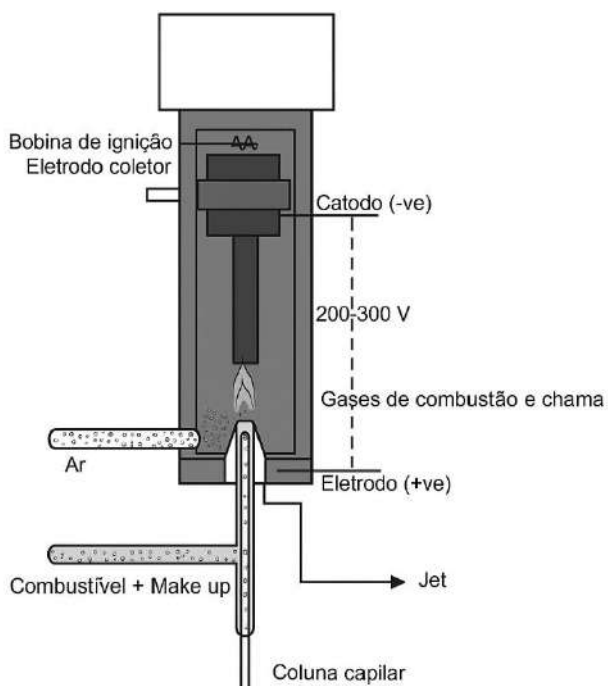
A cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização por chama (CG-DIC) é um método de grande utilidade para o presente trabalho, à medida que apresenta elevada detectabilidade (nível de traço) na análise de compostos orgânicos e elevada sensibilidade para compostos contendo carbono (LIMA, 2022), sendo a resposta proporcional ao número de átomos de carbono presente no analito (NASCIMENTO et al., 2018 apud MACNAIR; MILLER, 1997). Mais especificamente, o detector é seletivo para ligações C-H, tornando-se, portanto, muito viável para a análise de hidrocarbonetos tanto em extratos petrolíferos quanto nos fluidos de perfuração (LIMA, 2022).

O processo consiste na queima do analito presente no estado gasoso em uma chama de hidrogênio e oxigênio, produzindo íons e elétrons, conforme equação abaixo. Esses íons são coletados e criam uma corrente, gerando o sinal (MACNAIR; MILLER, 1997; HARRIS, 2012 apud NASCIMENTO et al., 2018).



Um sistema DIC usual é representado na Figura 2.5:

Figura 2.5 - Esquema de um detector de ionização por chama.



Fonte: Nascimento et al. (2018).

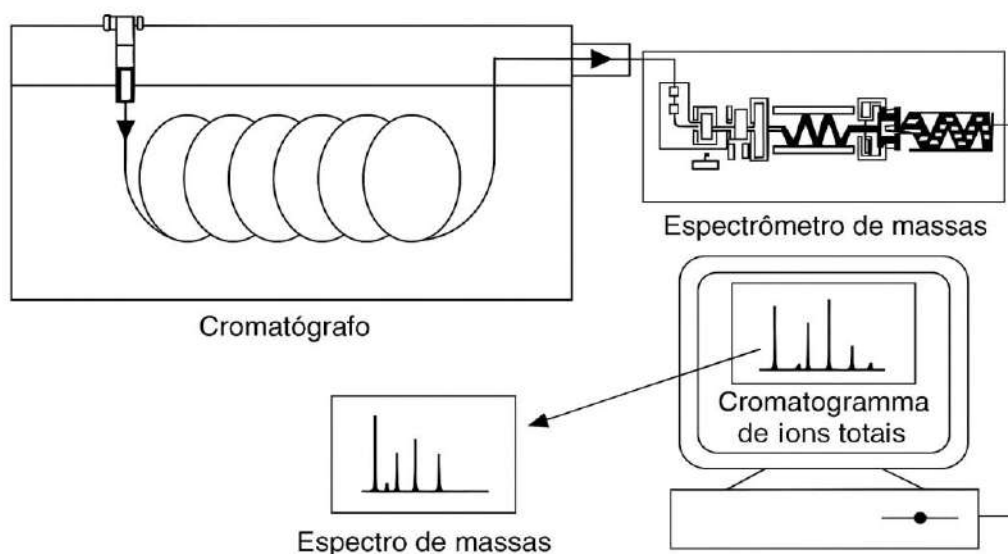
Resumidamente, o gás que eflui da coluna capilar é misturado ao hidrogênio e direcionado a uma pequena ponta do queimador – ou *jet* – local que se encontra rodeado por um intenso fluxo de ar. A ignição é feita pelo próprio equipamento para ativar a chama. No momento que um potencial em torno de 200-300 V é aplicado entre o *jet* (anodo) e o eletrodo cilíndrico (catodo), que se encontra acima da chama, ocorre a geração dos íons, os quais formam uma corrente que será transferida e amplificada por um circuito de alta impedância. A pureza dos gases do sistema (99,995 %) é importante para não gerar ruído de fundo, que pode comprometer a confiabilidade dos resultados. Além disso, o detector deve ser aquecido no mínimo a 125°C para evitar a condensação de água e de amostras de elevado valor de PE (NASCIMENTO et al., 2018).

2.4.2.2.2 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

Outro instrumento analítico amplamente utilizado na solução de problemas analíticos e estruturais de compostos orgânicos é o espectrômetro de massas (EM), se fazendo muito pertinente na análise da composição química de amostras complexas. Em especial, a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) é capaz de fornecer alta resolução, rapidez na análise, fácil operação e excelentes resultados qualitativos e quantitativos, além de custo moderado. (NASCIMENTO et al., 2018).

A CG-EM consiste em um cromatógrafo, munido com uma coluna capilar, onde os analitos são separados e conduzidos por uma interface que liga o final da coluna até o espectrômetro de massas, vide Figura 2.6. Assim que chegam no EM os compostos são introduzidos na câmara de ionização e os íons são gerados por impacto de elétrons, passando, em seguida, por uma câmara sob vácuo para a separação e por fim por um sistema de detecção iônica, que é acoplado a outro de registro. O sistema de registro conta com um programa para interpretação dos resultados obtidos (SANTOS et. al, 2016 apud COLLINS et al., 2006).

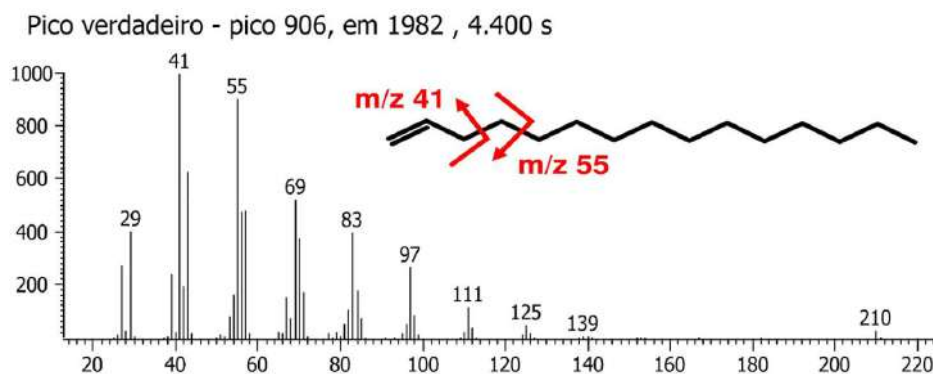
Figura 2.6 - Esquema de um CG-EM.



Fonte: Santos et. al (2016).

Graças a este detector, os analitos observados podem ser devidamente identificados por meio dos seus respectivos espectros de massas. Isso porque, segundo a NIST (2020), os espectros de massa representam as impressões digitais químicas de uma molécula, cada uma possuindo um padrão de fragmentação particular. Eles reúnem, portanto, os íons correspondentes às moléculas originais, seus fragmentos ou outras espécies formadas durante o processo de ionização, em diferentes valores de massa-carga (m/z) (URBAN, 2016). A Figura 2.7 ilustra o espectro de massas verdadeiro de uma olefina identificada em uma das amostras, destacando as fragmentações sobressalentes:

Figura 2.7 – Espectro de massas verdadeiro do 1-pentadeceno

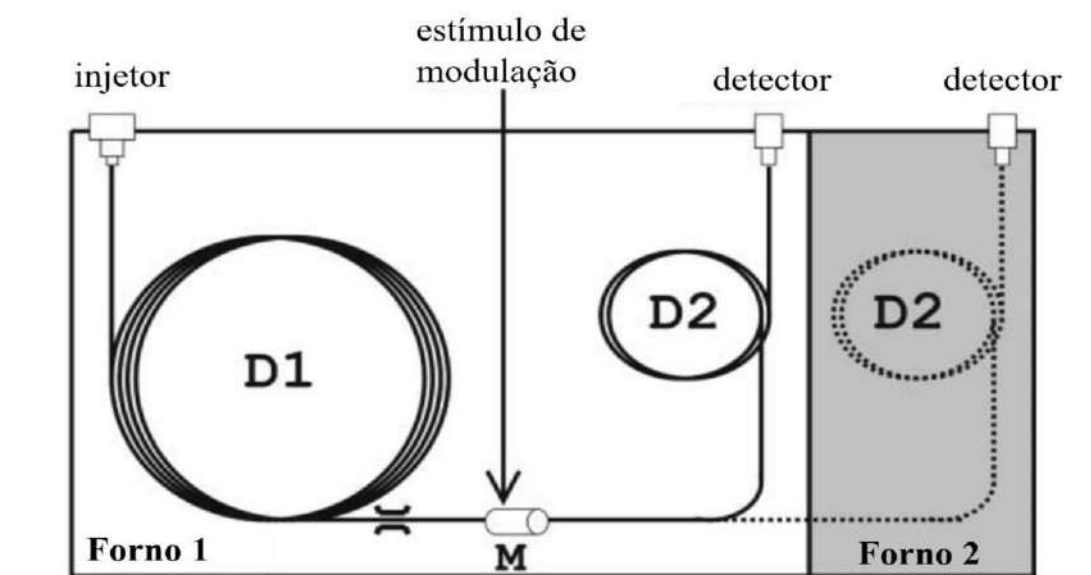


Fonte: elaboração própria.

2.4.2.2.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional abrangente acoplada a Espectrometria de Massas por tempo de voo (CG×CG-EMTdV)

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (CG×CG-EMTdV), assim como a técnica anterior, utiliza um detector de massas. A grande vantagem dessa abordagem quando comparada às técnicas unidimensionais consiste na adição de uma segunda dimensão de separação, uma vez que agora tratam-se de duas colunas capilares em série com diferentes fases estacionárias (AGUIAR, 2010), vide Figura 2.8. Essa acoplagem de colunas, com mecanismos de separação ortogonais entre si, acarreta num considerável aumento de seletividade (MÜHLEN; ZINI; CARAMÃO, 2006). Nesse método, um modulador é necessário para segmentar e focalizar o efluente da primeira coluna, gerando bandas cromatográficas estreitas, além de direcioná-lo para a segunda coluna, onde a cada ciclo, ou chamado período de modulação, ocorre uma rápida separação (ADAHCHOUR et al., 2006a). Os períodos de modulação devem ser configurados de modo a coincidirem com o tempo de separação na segunda coluna, permitindo atenuar o alargamento da banda comprimida. Isso permite um incremento expressivo da sensibilidade (relação sinal/ruído cerca de 10 vezes maior) (MARRIOTT; SHELLIE, 2002) (DALLÜGE; BEENS; BRINKMAN, 2003), aumentando, também, a resolução de maneira significativa se comparada à cromatografia unidimensional 1D-CG (MÜHLEN; ZINI; CARAMÃO, 2006).

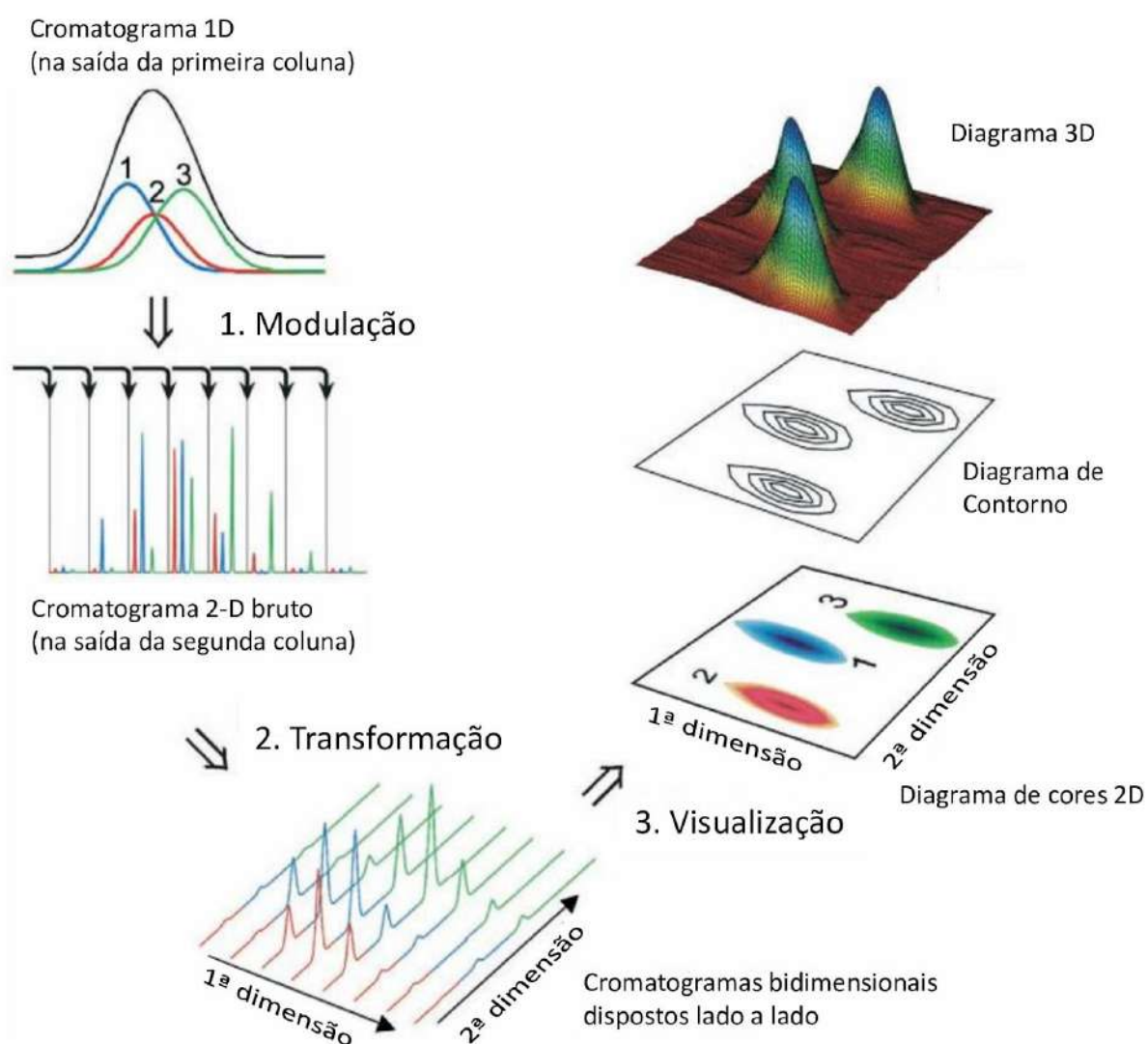
Figura 2.8 - Esquema de um instrumento CG×CG genérico, com o modulador M localizado entre as colunas D1 e D2. As colunas podem estar localizadas no mesmo forno ou em fornos diferentes.



Fonte: Adaptado de Marriott; Shellie (2002).

Uma esquematização foi realizada para ilustrar o passo a passo da obtenção de um cromatograma bidimensional, evidenciando a importância da segunda coluna na visualização dos analitos, com o processo de modulação (Figura 2.9 etapa 1). As etapas de transformação e visualização são realizadas por *softwares* específicos dedicados ao processamento de dados cromatográficos (Figura 2.9 etapa 2 e 3), dispondo-os nos planos bidimensionais convencionais de trabalho.

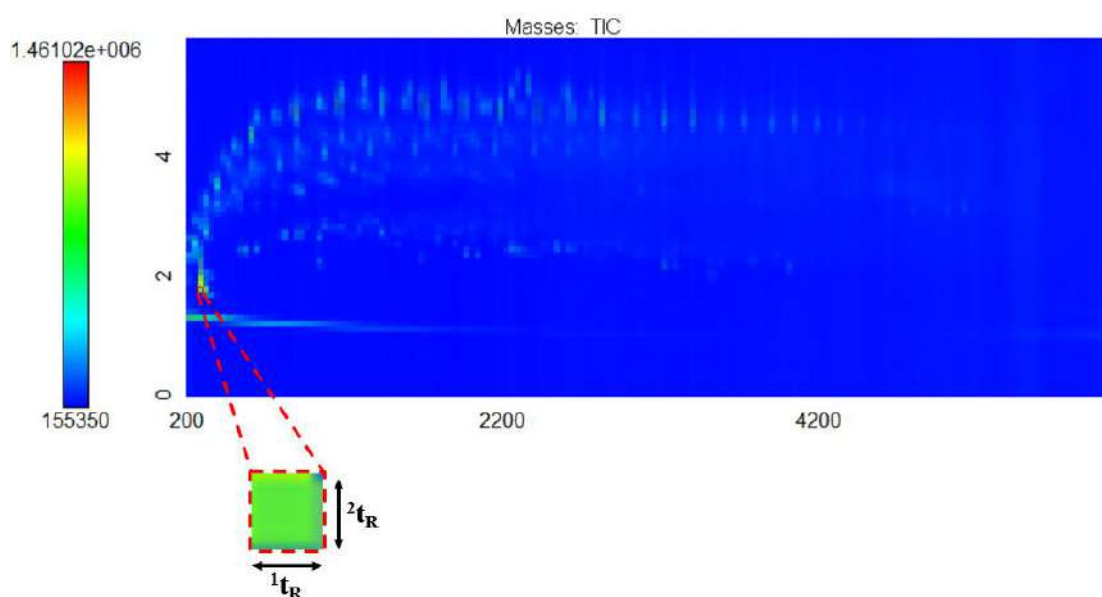
Figura 2.9 - Geração e visualização de um cromatograma CG×CG.



2.5 ANÁLISE BASEADA EM PIXELS

Uma matriz complexa como o petróleo requer uma técnica analítica mais sofisticada para seu processamento, sendo a CG×CG-EMTdV uma técnica satisfatória para tal análise. Todavia, a quantidade massiva de dados gerados pela técnica bidimensional representa um desafio ao processamento convencional dos cromatogramas (TITALEY, et al., 2016), que é realizado pico por pico, de modo que um analista experiente possa levar cerca de duas semanas para que cada amostra seja processada. Nesse contexto, a abordagem por pixels explora o fato de que, diferentemente dos cromatogramas de CG unidimensionais (1D), cromatogramas bidimensionais (2D) nada mais são que “imagens”. Dessa forma, considera-se que os dados cromatográficos estão armazenados individualmente em cada pixel da imagem — assim ilustrado na Figura 2.10 — sendo distinguidos pelos seus respectivos tempos de retenção na primeira (1t_R) e segunda dimensão (2t_R). Essa técnica, portanto, permite a extração de informações de cada pixel de um cromatograma por meio da intensidade de cada varredura do detector, sem precisar avaliar valores de picos integrados ou espectros de massa deconvoluídos, como ocorre no processamento usual (GRÖGER et al., 2008) (ABRAHAMSSON et al., 2017). Logo, o método de pixels apoiado a algoritmos quimiométricos permite avaliar variações sistemáticas e observar tendências de um dado conjunto de amostras, possibilitando a interpretação do comportamento das amostras frente à contaminação de maneira mais rápida e robusta.

Figura 2.10 – Cromatograma de íons totais (TIC) genérico, ressaltando um pixel.

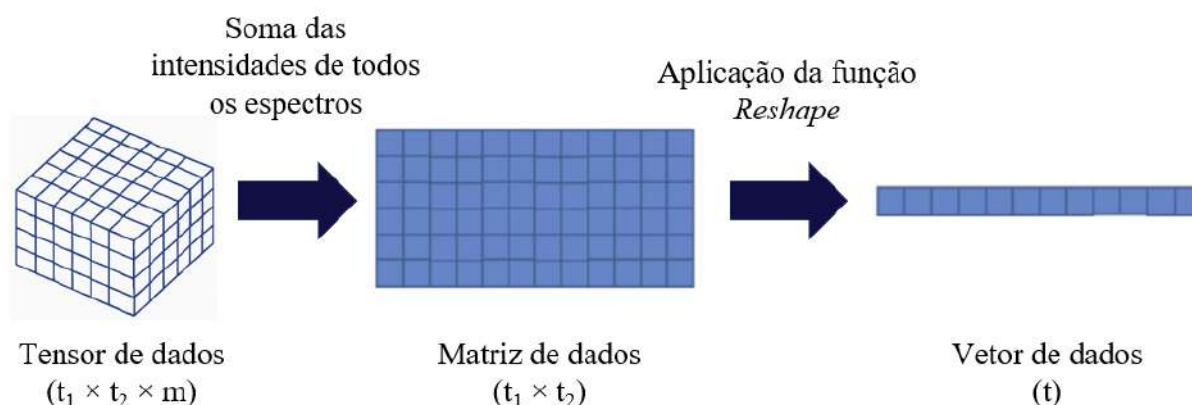


Fonte: elaboração própria.

Em suma, cada cromatograma pode ser considerado um conjunto de pixels, no qual cada pixel corresponde a uma variável com uma dada intensidade para determinada amostra. Ou seja, cada cromatograma possui um conjunto de variáveis que podem ser interpretadas por técnicas de análise multivariadas (VIAL et al., 2009). Dentre elas, destaca-se a análise de componentes principais (PCA), que será abordada no presente estudo.

A PCA parte de uma matriz de dados definida como \mathbf{X} , que engloba todas as informações referentes às amostras. A estruturação desta matriz exige que cada amostra seja expressa por um vetor, sendo esse um desafio à medida que os dados do CG×CG-EMTdV costumam abranger informações em 3 dimensões. Logo, para viabilizar a abordagem por técnicas de análises multivariadas, executa-se uma sequência de etapas para redução de dimensionalidade, no ambiente MATLAB, vide Figura 2.11.

Figura 2.11 – Etapas para redimensionamento das amostras por CG×CG-EMTdV



Onde: t_1 : tempo de retenção na 1^{D} ; t_2 : tempo de retenção na 2^{D} ; m : espectros de massa.

Fonte: elaboração própria.

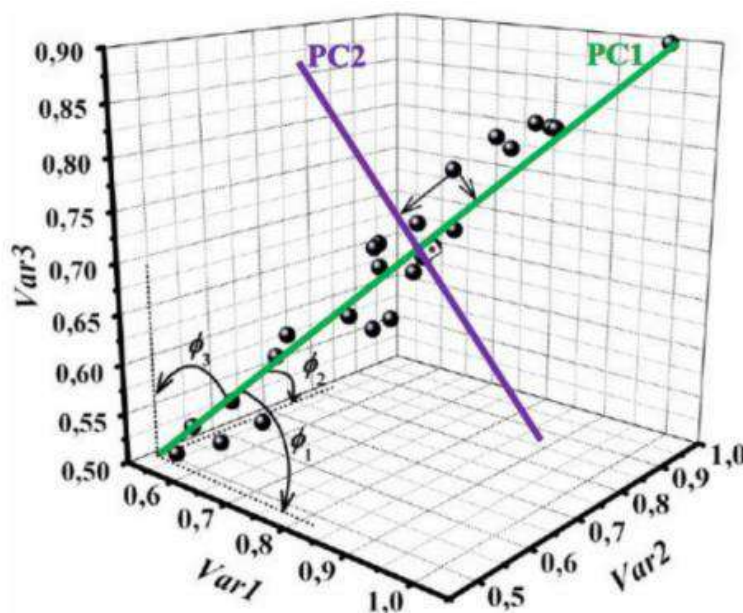
2.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) consiste em um modelo estatístico não supervisionado que converte dados compostos por um grande número de variáveis inter-relacionadas para um novo sistema de coordenadas, de modo a reduzir a dimensionalidade, mas mantendo a variância (NSUALA et al., 2017). Basicamente, essa redução do espaço original é feita para ressaltar as informações mais relevantes e facilitar a análise dos dados. Dessa forma, essa metodologia permite identificar e visualizar relações relevantes entre as amostras e variáveis, além de detectar amostras anômalas, pois estas exibem comportamentos distintos das demais e serão detectadas na projeção dos dados (FERREIRA, 2015 apud SANTOS, 2022).

Nesse sentido, as amostras são projetadas em um novo espaço dimensional de variância, que é descrito por um novo conjunto de eixos, denominados componentes principais (PC). Vale ressaltar que uma particularidade destas componentes se dá pelo fato delas serem ortogonais entre si e não correlacionadas, ou seja, a variância capturada em uma PC não se verifica na outra, eliminando, dessa forma, qualquer tipo de redundância no conjunto de dados em questão. Assim, cada uma das PC é capaz de descrever a maior quantidade de informações possível com base nos dados originais. A primeira componente principal (PC1), por exemplo, será definida pela direção na qual descreve a máxima variância dos dados de partida, enquanto que a segunda componente principal (PC2), terá sua direção orientada para a máxima variância dos dados no subespaço ortogonal à PC1, e assim sucessivamente para as demais componentes selecionadas para explicar o novo conjunto de dados (FERREIRA, 2015 apud DOS SANTOS, 2022).

Como descrito acima, a Figura 2.12 demonstra o impacto de cada componente principal, sendo a primeira responsável por descrever a máxima variância das amostras, enquanto que a segunda componente principal, ortogonal à primeira, explica a variância comum em sua direção, embora menos que a primeira.

Figura 2.12 - Ilustração das componentes principais PC1 e PC2 dispostas no espaço tridimensional.



Fonte: Teófilo (2013) apud Santos (2022).

Pela abordagem matemática, parte-se da matriz pré-tratada \mathbf{X} para a análise exploratória de dados:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1^T \\ \mathbf{x}_2^T \\ \vdots \\ \mathbf{x}_I^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & \dots & x_{1J} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & \dots & x_{2J} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ x_{I1} & x_{I2} & \dots & \dots & x_{IJ} \end{bmatrix} = [\mathbf{x}^1 \quad \mathbf{x}^2 \quad \dots \quad \mathbf{x}^J] \quad (2.2)$$

Onde cada amostra do conjunto é representada por um vetor linha e cada variável por um vetor coluna:

$$\mathbf{x}_i^T = [x_{i1} \ x_{i2} \ \dots \ \dots \ x_{iJ}] \quad (2.3)$$

$$\mathbf{x}^j = \begin{bmatrix} x_{1j} \\ x_{2j} \\ \vdots \\ \vdots \\ x_{Ij} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

A matriz \mathbf{X} é então decomposta em outras três, sendo elas: matriz de escores \mathbf{T} , que descreve as relações entre as amostras; matriz de pesos (*loadings*) \mathbf{P} , que descreve as relações entre as variáveis e a matriz de resíduos \mathbf{E} , que armazena informações descartadas, conforme consta abaixo:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad (2.5)$$

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Os solventes utilizados foram diclorometano (Absolv, Biograde, Brasil) e dissulfeto de carbono (pureza $\geq 99,9\%$; Sigma-Aldrich, Brasil), ambos de grau cromatográfico. Como colunas cromatográficas, utilizou-se HP-17 (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 μm de espessura de filme, 50%-fenil-50%-metilsiloxano; Agilent Technologies, Palo Alto, CA) e DB-5 (1,2 m, 0,180 mm de diâmetro interno, 0,18 μm de espessura de filme, 5%-fenil-95%-metilsiloxano; Agilent Technologies, Palo Alto, CA).

3.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Três fluidos de perfuração utilizados na perfuração dos poços do campo de Búzios foram fornecidos pelo CENPES/PDIEP/GEOQ da Petrobras, sendo eles: “BR-MUL”, “Fil” e “Ole1”.

3.3 AMOSTRAS DE ÓLEO CRU

Para a elaboração deste estudo, 15 amostras de óleo cru pertencentes ao Campo de Búzios, na Bacia de Santos, foram fornecidas pelo CENPES/PDIEP/GEOQ da Petrobras, todas coletadas na fase de teste do poço, ou seja antes do início da produção de petróleo. Dentre elas, suspeita-se que algumas estejam contaminadas por fluidos de perfuração.

3.4 AMOSTRAS DOPADAS

A fim de simular amostras contaminadas, 2 amostras de óleo padrão foram dopadas, uma com o fluido de perfuração Fil e outra com Ole1. Além disso, uma terceira amostra de óleo padrão foi apenas fortificada com solução de padrões internos, sendo nomeada “OP+PI”.

3.5 PREPARO DAS AMOSTRAS

3.5.1 Cromatografia Gasosa Acoplada a Detector de Ionização Por Chama (CG-DIC) e Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

O preparo das amostras de óleo cru e dos fluidos de perfuração consistiu na pesagem de 10 mg do óleo/fluido em balança analítica calibrada ($\pm 0,0001$ g) em frasco de 2 mL, seguido da solubilização dessa alíquota em 500 μ L de uma mistura de padrões internos deuterados (n-hexadecano-D₃₄ e n-tetracosano-D₅₀), na concentração de 100 μ g mL⁻¹ cada.

3.5.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional abrangente acoplada a Espectrometria de Massas por tempo de voo (CG×CG-EMTdV)

Para o preparo das 3 soluções de fluido de perfuração, pesou-se cerca de 2 mg de cada fluido em balança analítica calibrada ($\pm 0,0001$ g), que foi solubilizado em 25 μ L de um *mix* de padrões internos deuterados e em 225 μ L de solvente diclorometano (DCM). Os padrões internos deuterados utilizados no *mix* foram: Hexatriacontano-D74, Hexadecano-D34, Dibenzotiofeno-D8, Pireno-D10, Tolueno-D8, Pristano-D40, Fenol-D6, Decalina-D10 e Carbazol D8, em concentração final de 100 μ g mL⁻¹ de DCM. Os padrões foram escolhidos para cobrir uma grande quantidade de classes, com ênfase nos hidrocarbonetos.

Para o preparo das 15 amostras de óleo cru, o primeiro passo consistiu na pesagem de cerca de 2 mg de cada amostra em balança analítica calibrada, seguido de diluição com 200 μL do *mix* de padrões internos deuterados, resultando numa concentração final de 10 mg ml^{-1} .

As amostras dopadas e fortificadas foram preparadas em duas etapas. Na primeira etapa, pesou-se aproximadamente 2 mg do fluido (Ole1 ou Fil), que foi solubilizado com 30 μL do *mix* de padrões internos deuterados e 260 μL de solvente diclorometano. Para a segunda etapa, pesou-se 2 mg de óleo padrão, que foi solubilizado com 180 μL do mesmo *mix* de padrões internos e 20 μL da mistura resultante da primeira etapa. Para o caso da amostra OP+PI, houve apenas a solubilização de 2 mg de óleo padrão com 200 μL da solução *mix* de padrões internos deuterados.

3.6 INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

3.6.1 Cromatografia Gasosa Acoplada a Detector de Ionização Por Chama (CG-DIC) e Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

As análises por CG-DIC foram realizadas utilizando um Cromatógrafo a Gás em Rede 6890N (Agilent Technologies), equipado com uma coluna capilar de sílica fundida e uma fase estacionária de 5%-fenil-95%-metil-siloxano HP-5MS (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 μm de espessura de filme). A temperatura inicial do forno foi de 40°C e foi mantida por 1 min, com aquecimento de 6 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 310 $^{\circ}\text{C}$ e mantida em isoterma por 10 min. A temperatura do injetor e do detector foram de 290 $^{\circ}\text{C}$ e 340 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, com o hidrogênio sendo utilizado como gás de arraste. o volume de injeção foi de 1 μL no modo split com taxa de divisão de fluxo de 1:20.

As condições do CG-EM foram as mesmas do CG-DIC, exceto que o hélio foi utilizado como gás de arraste. O espectrômetro de massas operou no modo de impacto de elétrons a 70 eV. Os compostos foram identificados pelos tempos de retenção do CG, espectros de massa e comparação com padrões autênticos. A quantificação foi realizada por análises de CG usando tetracosano perdeuterado (Supelco Inc., Bellefonte, EUA) como padrão interno. O padrão interno perdeuterado foi adicionado imediatamente antes das análises de CG.

3.6.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional abrangente acoplada a Espectrometria de Massas por Tempo de Voo (CG×CG-EMTdV)

O sistema CG×CG-EMTdV utilizado neste estudo foi o Pegasus 4D (Leco, St. Joseph, MI, EUA). Este sistema é composto por um CG Agilent 7890 (Palo Alto, CA, EUA) equipado

com um forno secundário e um modulador criogênico de quatro jatos e dois estágios. A aquisição e o processamento dos dados foram realizados com o software ChromaTOF versão 4.51.6.0 (Leco, St. Joseph, MI, EUA). O conjunto de colunas CG consistia em uma HP-17 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA), 50%-fenil–50%-metilsiloxano (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura de filme) como a primeira dimensão (¹D) e uma DB-5 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA), 5%-fenil–95%-metilsiloxano (1,2 m, 0,18 mm de diâmetro interno, 0,18 µm de espessura de filme) como a segunda dimensão (²D).

Injeções no modo splitless de 0,5 µL a 310 °C foram realizadas no injetor split/splitless Agilent com um tempo de purga de 30 s e fluxo de purga de 3 mL min⁻¹. O hélio foi utilizado como gás de arraste, com uma taxa constante de fluxo de 1 mL min⁻¹ mantida durante toda a execução. O programa de temperatura do forno primário para a coluna HP-17ms foi 35 °C por 3 min, com aumento de 3 °C min⁻¹ até 330 °C, sem manutenção de temperatura. O período de modulação aplicado foi único e de 6s, com duração do pulso quente de 1 s e um desvio de temperatura do modulador de 15°C em relação à temperatura do forno primário. O EMTdV foi operado no modo de ionização por elétrons com intervalo de coleta de massas de m/z 25–650. A temperatura da fonte de íons foi 230 °C, o detector foi operado a 1385 V, a energia aplicada de elétrons foi 70 eV e a taxa de aquisição foi de 100 Hz. A metodologia descrita acima foi aplicada para as amostras de óleo cru e amostras dopadas, enquanto que para os fluidos de perfuração o método se diferenciou apenas pela injeção no modo split e o tempo de manutenção na temperatura inicial do forno primário, de 5 min.

3.7 PROCESSAMENTO DOS DADOS

Os dados utilizados na análise por pixels foram extraídos dos cromatogramas de íons totais (TIC) de cada amostra, importados do sistema CG×CG-EMTdV. Isso gerou arquivos brutos que foram convertidos para o formato “*.cdf”, permitindo a importação para o MATLAB R2023b (MathWorks, Natick, MA), equipado com o Bioinformatics Toolbox. Com a devida etapa de programação, gerou-se uma matriz **X** de 18 linhas (cada linha corresponde a uma amostra) e 587.400 colunas (cada coluna corresponde a um ponto de aquisição). A matriz **X** foi alinhada usando o algoritmo *icoshift* (TOMASI; SAVORANI; ENGELSEN, 2011), visando corrigir eventuais desalinhamentos dos picos cromatográficos.

Como etapa prévia à aplicação do modelo, a matriz **X** sofreu normalização e centralização na média. Em seguida, o algoritmo do PCA foi aplicado para primeiro observar a distribuição das amostras no gráfico de *scores*, e em segundo plano identificar e interpretar a contaminação pelos *loadings*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Apesar dos fluidos de perfuração fornecidos não terem sido utilizados na análise exploratória, compreender sua composição química faz-se necessário para nortear a dinâmica de contaminação do presente estudo. Os fluidos BR-MUL são amplamente utilizados pela Petrobrás durante a operação de poços, possuindo uma formulação variada. A literatura já identificou formulações de base desde *n*-parafinas lineares até olefinas internas (ROSSI et al., 2017), apesar de comumente o fluido ser descrito como parafínico. O fluido Fil corresponde ao filtrado de lama do BR-MUL, sendo a parte líquida do lama de perfuração que permeou a torta filtrante da formação (VECCHI et al., 2008). Nesse caso, o contato com os sedimentos da parede da formação pode atribuir uma composição levemente diferente ao filtrado. Quanto ao fluido Ole1, pelo nome pouco popular não foram obtidas correspondências na literatura, tendo sua formulação completamente desconhecida.

4.2 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR CHAMA (CG-DIC) E CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM)

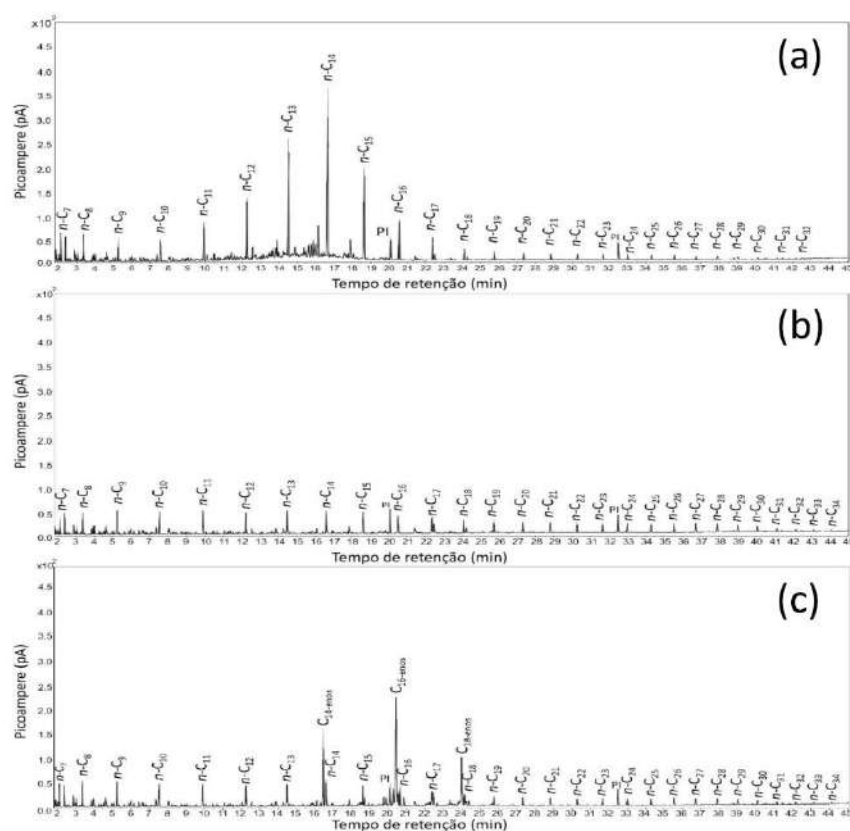
A análise de óleo total é de extrema relevância no presente trabalho e deve ter seu resultado apurado primeiro, uma vez que partindo dos perfis cromatográficos obtidos do CG-DIC é possível de maneira rápida e visual detectar contaminação. Apesar disso, essa técnica não fornece informações conclusivas acerca dos picos observados, havendo uma carência no que tange à identificação desses sinais. Nesse sentido, a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) foi utilizada nas mesmas condições cromatográficas do CG-DIC para complementar a caracterização dos analitos observados, por meio da análise dos espectros de massas, biblioteca do massas (NIST), padrões autênticos e pesquisa na literatura para a identificação dos compostos nas amostras. Para representar o conjunto de 18 amostras, três delas com perfis diferentes foram selecionadas para representar o conjunto nessa discussão, sendo elas as amostras de óleo cru #A11, #A45 e #A46. A escolha se justifica pela disposição distinta destas três amostras no gráfico de *Scores* da PCA, o que auxiliará na interpretação dos resultados.

Picos referentes aos padrões internos (PI) deuterados foram identificados nos cromatogramas unidimensionais. A utilização de um *mix* contendo PI deuterados pertencentes

a diferentes classes químicas é essencial para o mapeamento efetivo dos analitos em amostras complexas, uma vez que os tempos de retenção característicos dos PI não apenas orientam a identificação dos compostos em regiões específicas do cromatograma, como também desempenham um papel crucial na quantificação precisa dos analitos de mesmo grupo funcional (QIN et al., 2017). Além disso, o *mix* de PI garante a reprodutibilidade entre as injeções, frente às flutuações das condições atmosféricas (SANDOVAL-BOHORQUEZ; ROZO; BALDOVINO-MEDRANO, 2020). O deutério é o elemento substituto do hidrogênio nesses PI, sendo aplicado devido suas características cromatográficas e de ionização semelhantes às dos analitos, o que garante uma resposta consistente e reprodutível ao longo do tempo. Vale destacar que por ser um isótopo mais pesado que o hidrogênio, há uma diferenciação das massas moleculares entre os padrões internos e os compostos presentes nas amostras, o que resulta, consequentemente, em espectros de massas distintos, de modo a evitar qualquer tipo de interferência e facilitar a caracterização química das amostras de óleo cru (HEWAVITHARANA et al., 2021).

Para as amostras #A11 e #A46, foi observado na Figura 4.1 um enriquecimento na faixa que compreende o C12 a C18, o que converge com o intervalo de contaminação por lama de perfuração sugerido por (CALSEP, 2022) e (SANTOS et al., 2025). A amostra #A45 não apresentou nenhum perfil claro de contaminação, de modo que, visualmente, não foi possível identificar enriquecimentos. Nota-se na Figura 4.1a um enriquecimento progressivo de *n*-alcanos, partindo do *n*-C11, atingindo um ápice em *n*-C13 e *n*-C14 e decrescendo até retornar à normalidade em *n*-C18, o que caracteriza uma contaminação parafínica. Já o cromatograma referente à Figura 4.1c demonstrou uma contaminação predominante nas regiões referentes ao *n*-C14, *n*-C16 e *n*-C18, mas ligeiramente antes desses analitos.

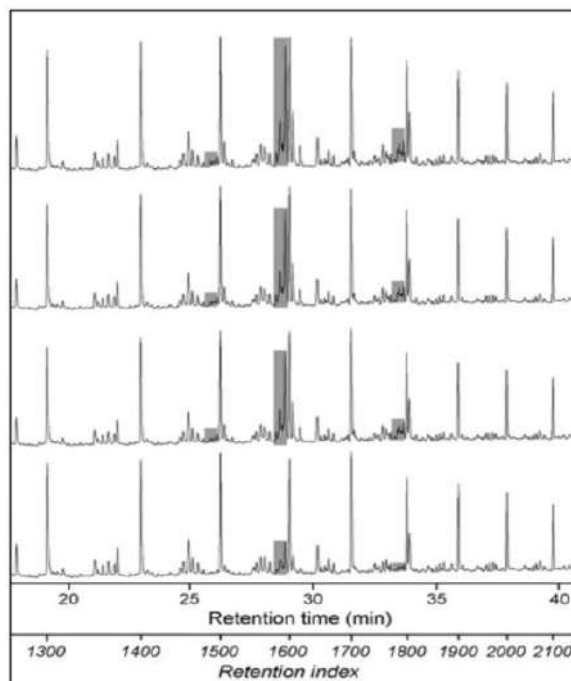
Figura 4.1 - Cromatogramas unidimensionais CG-DIC referentes à: (a) amostra #A11, (b) amostra #A45 e (c) amostra #A46.



Fonte: elaboração própria.

Um estudo anterior proposto por Reddy et al. (2007) realizou uma análise de óleo total em amostras contaminadas por fluidos de perfuração de base olefínica por CG-DIC, hachurando regiões de enriquecimento que antecediam alguns *n*-alcanos, como semelhantes às observadas na amostra #A46. Posteriormente, Reddy confirmou por CG×CG-DIC que as regiões avaliadas e observáveis pela Figura 4.2 tratavam-se de alcenos presentes no fluido de perfuração. Além disso, olefinas C₁₆ e C₁₈ são amplamente utilizadas em fluidos de perfuração comerciais à base de alcenos (REDDY et al., 2007), o que, apoiado aos espectros de massa característicos observados por CG-EM, comprovam que o enriquecimento observado na amostra #A46 corresponde a compostos insaturados.

Figura 4.2 - Cromatogramas unidimensionais CG-DIC referentes à diferentes amostras de óleo cru do artigo. Os eixos y representam os sinais do DIC. As áreas sombreadas em cada cromatograma correspondem aos alcenos.



Fonte: Adaptado de Reddy et al. (2007).

Embora a abordagem por CG-DIC em paralelo com CG-EM seja satisfatória na identificação de contaminação, tais análises ainda apresentam limitações na resolução de picos minoritários, potencialmente mascarando analitos relevantes ao presente estudo. Com isso, vê-se a necessidade da aplicação de uma técnica de análise de misturas complexas mais apropriada.

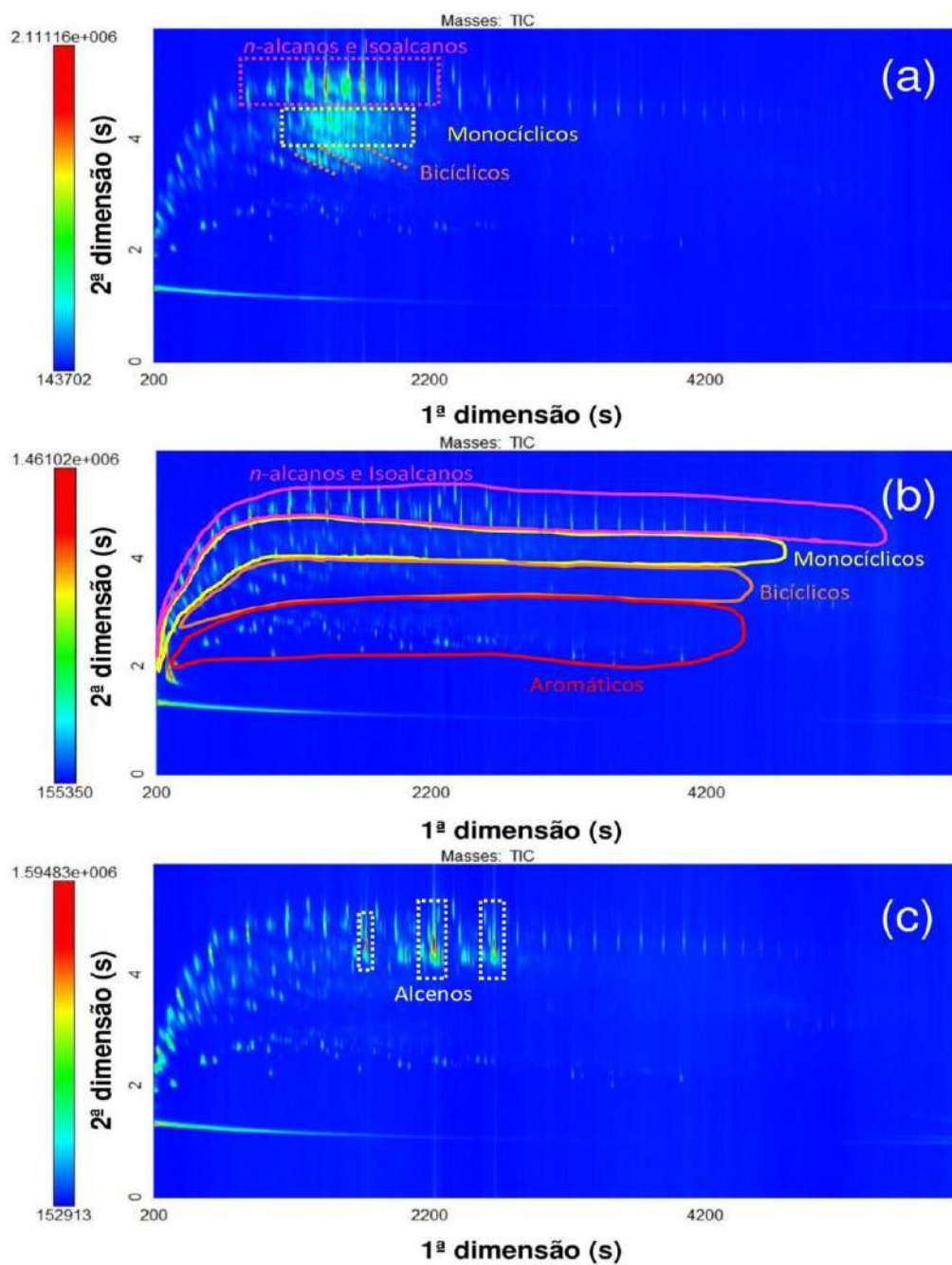
4.3 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO (CG×CG-EMTDV)

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (CG×CG-EMTdV) é mais vantajosa que a 1D-CG por possuir uma capacidade de pico superior, ou seja, um número máximo de analitos que podem ser diferenciados em uma única análise (PEDROSO et al., 2007). Essa maior resolução garante melhor visualização dos compostos no espaço e facilita a caracterização de amostras de alta complexidade. Logo, os cromatogramas bidimensionais serão utilizados para complementar a análise por CG-DIC que, por si só, é incapaz de trazer informações aprofundadas acerca da contaminação e de maneira assertiva.

Métodos convencionais de processamento de extratos petrolíferos e derivados por CG×CG-EMTdV adotam uma configuração de coluna apolar/polar (COUTINHO, 2017), na qual analitos na ¹D são separados de acordo com sua volatilidade, enquanto que na ²D pela polaridade. No entanto, trabalhos como o de Tran (2006) demonstram que a inversão da configuração de coluna pode trazer benefícios como aumento da resolução de hidrocarbonetos leves, melhor utilização do espaço cromatográfico, maior separação de classes químicas e melhor visualização de isômeros e séries homólogas. Portanto, o presente trabalho adotou o conjunto polar/apolar para melhor interpretação dos dados.

Na configuração inversa, compostos de maior apolaridade como os *n*-alcanos e isoalcanos eluem por último na ²D, seguido dos monocíclicos, policíclicos e aromáticos, nessa ordem, vide Figura 4.3b. Para todas as amostras é possível observar uma série homóloga de *n*-alcanos indo de *n*-C₅ até *n*-C₃₄, característica dos extratos petrolíferos. Na amostra #A11 é possível confirmar o enriquecimento acentuado de *n*-C₁₃ e *n*-C₁₄, além de trazer também uma informação que o CG-DIC não fornecia: o enriquecimento de isoalcanos, monocíclicos e bicíclicos na região entre *n*-C₁₂ e *n*-C₁₅, vide Figura 4.3a. A amostra #A45, como previsto, apresenta o perfil esperado de um óleo bruto sem contaminação. A amostra #A46 apresentou três regiões de maior enriquecimento, observáveis na Figura 4.3c e localizadas logo após os analitos *n*-C₁₄, *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈ na ¹D, o que corresponde de fato à parcela olefínica identificada por CG-DIC. Por se tratar de alcenos, a eluição ocorre ligeiramente abaixo dos iso e *n*-alcanos devido à presença da dupla ligação, que aumenta discretamente a polaridade desses hidrocarbonetos.

Figura 4.3 - Cromatogramas de íons totais referentes à: (a) amostra #A11, (b) amostra #A45 e (c) amostra #A46.



Fonte: elaboração própria.

4.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Após a análise preliminar dos perfis cromatográficos, partiu-se para a aplicação do modelo multivariado. Cada cromatograma bidimensional possui 587.400 variáveis, expressas

por cada pixel, o que mostra a complexidade dos dados. Além disso, grande parte das variáveis nada mais são que “linha de base”, i.e., não apresentam informações relevantes. É nesse contexto que se insere a PCA, dado que o método permite redução e seleção das variáveis mais significativas. Logo, realizou-se a PCA para o tratamento do conjunto de 18 amostras, que foram previamente classificadas como contaminadas/não contaminadas de acordo com o resultado sugerido pelo CG-DIC, além das dopadas em laboratório, a fim de facilitar a visualização dos resultados.

4.4.1 Scores PCA

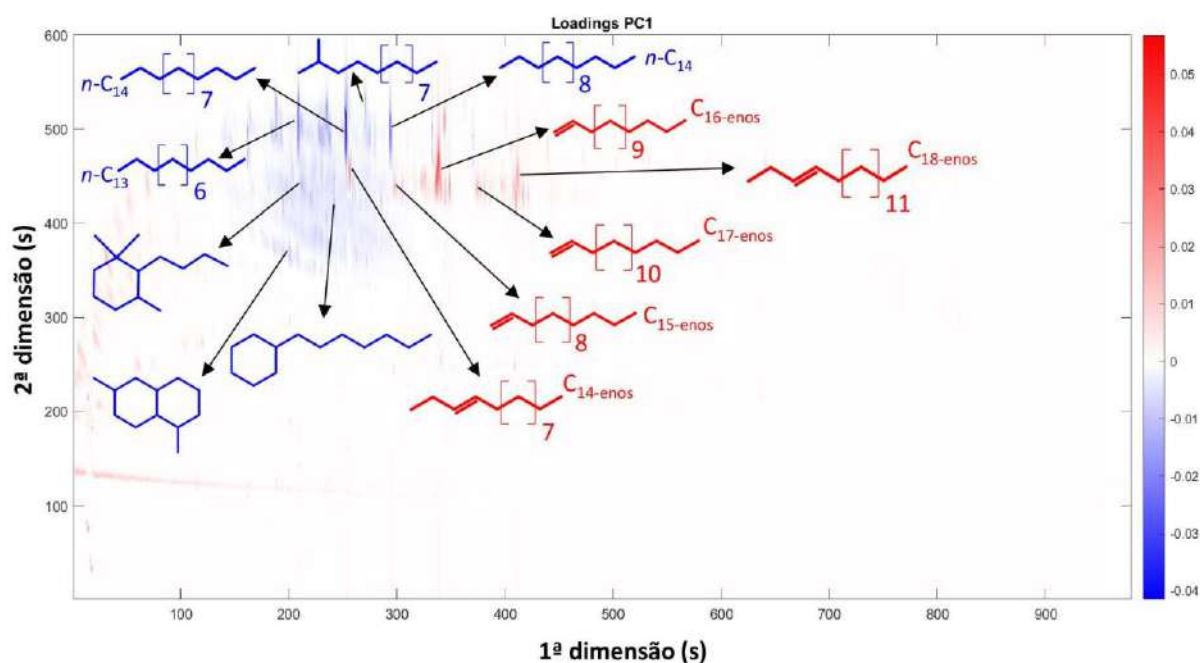
Para o número de amostras considerado, duas Componentes Principais (PC) foram o suficiente para explicar os dados. A Figura 4.4 corresponde ao gráfico de *scores* gerado com a PC1 na ¹D, representando 32,76% da variância explicada das amostras, enquanto que a PC2 na ²D representou 20,80% da variância explicada.

Ao analisar a componente mais explicativa (PC1), é nítida a segregação das amostras enriquecidas em duas regiões, uma na PC1 positiva (direita) e outra na negativa (esquerda). Observa-se que os pontos mais extremos em cada quadrante correspondem às amostras #A11 e #A46. Especula-se que a PC1 possa estar separando as amostras contaminadas pelo tipo de contaminação, de modo que nos quadrantes negativos, onde encontra-se a amostra #A11, contenha amostras predominantemente enriquecidas com parafinas. Analogamente, nos quadrantes positivos, onde encontra-se a amostra #A46, espera-se observar amostras enriquecidas com olefinas. Observou-se, também, que as amostras não contaminadas permaneceram mais centralizadas e perto da origem, corroborando a ideia de que quanto mais afastado da origem na PC1, seja positivamente ou negativamente, mais contaminada está a amostra. Apesar da contaminação das amostras dopadas ser conhecida, é conveniente inseri-las no modelo pois a disposição dessas amostras no espaço pode trazer informações relevantes acerca do tipo de contaminação das demais amostras. No caso, a amostra dopada com o fluido Ole1 ocorreu no quadrante à direita, na região suspeita de sofrer influência olefínica, enquanto que a amostra dopada com o filtrado ocorreu no quadrante à esquerda, região suspeita a influência parafínica, o que propõe os fluidos que possivelmente estão enriquecendo cada grupo de amostras contaminadas. A amostra de óleo padrão munida apenas com o padrão interno, como esperado, apresentou-se próximo à origem da PC1, servindo como um exemplo livre de contaminação.

Pela PC2, é notório que a maioria das amostras contaminadas se dispuseram nos quadrantes positivos, enquanto que as não contaminadas ficaram retidas nos quadrantes

Avaliando os *loadings* da PC1, observa-se na Figura 4.5 que os compostos insaturados (em vermelho) ocorrem em amostras de quadrantes positivos, o que valida a ideia de que a região à direita da PC1 corresponde à amostras contaminadas majoritariamente por fluido de base olefínica. Da mesma forma, é possível inferir que as manchas em azul representam a série homóloga de *n*-alcanos, com maior intensidade em *n*-C₁₃ a *n*-C₁₅, o que também confirma o enriquecimento das amostras na região à esquerda do gráfico por fluido parafínico, principalmente pela parcela de *n*-alcanos.

Figura 4.5 - Gráfico de *loadings* para a PC1 do modelo PCA.

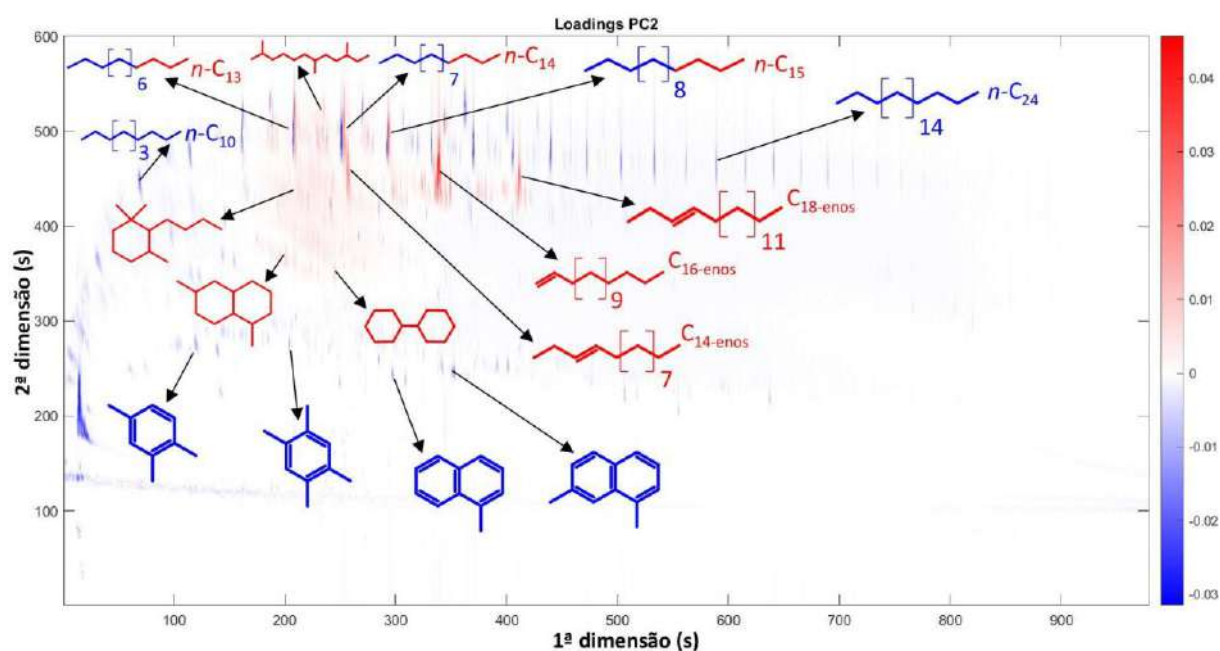


Fonte: elaboração própria.

Os *loadings* da PC2, como indicado anteriormente, foram responsáveis por segregar, quase plenamente, as amostras contaminadas das não contaminadas. Com isso, todo tipo de contaminação, seja ela de caráter parafínico ou olefínico, afetou positivamente as amostras. Nessa separação, tanto os hidrocarbonetos lineares saturados como seus homólogos insaturados foram observados na Figura 4.6 em vermelho, além de enriquecimento menores como os iso/cicloalcanos e os isômeros de alcenos. Em azul prevaleceram compostos presentes em óleos crus convencionais, havendo destaque na série homóloga de *n*-alcanos na faixa de *n*-C₈ a *n*-C₃₂. No entanto, uma classe química que também influenciou negativamente foram os aromáticos, dado que são abundantes em extratos petrolíferos, mas não ocorrem de maneira significativa

nos fluidos de perfuração sintéticos estudados. Os *n*-alcanos *n*-C₁₃, *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅, por sua vez, apresentaram uma sobreposição de sinais positivos e negativos, indicando influência mútua nas amostras contaminadas e não contaminadas. Esse resultado é plausível, dado que a faixa de hidrocarbonetos em questão ocorre em grande concentração tanto nos extratos petrolíferos quanto nos fluidos de base parafínica, o que pode aumentar a área dos picos desses compostos no cromatograma.

Figura 4.6 - Gráfico de *loadings* para a PC2 do modelo PCA.



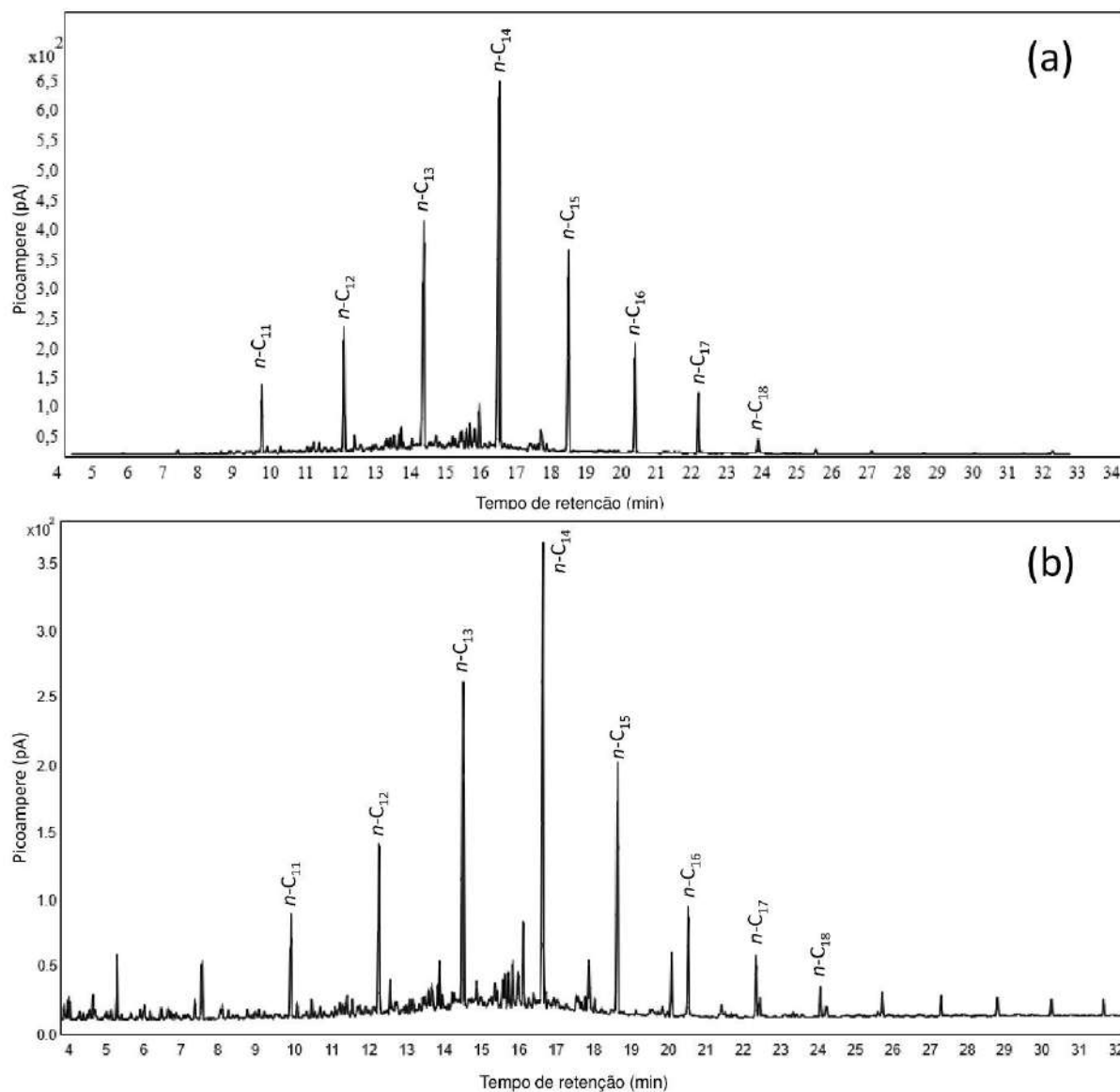
Fonte: elaboração própria.

Apesar dos *scores* e *loadings* da PCA terem se mostrado satisfatórios na separação das amostras quanto ao tipo e grau de enriquecimento, o método necessita de uma etapa complementar de caracterização por técnicas analíticas como CG-DIC e CG×CG-EMTdV para assegurar qual fluido é responsável por cada tipo de contaminação. Uma maneira de embasar essa investigação consiste em comparar os cromatogramas das amostras contaminadas com os relativos aos fluidos de perfuração, buscando observar similaridades.

Dessa forma, o cromatograma CG-DIC da amostra #A11 foi relacionado com o cromatograma do fluido de perfuração parafínico BR-MUL, o que permitiu observar na Figura 4.7 um perfil unimodal similar em ambos cromatogramas, com sinal máximo na parafina linear *n*-C₁₄. Esse perfil de contaminação distribuída de hidrocarbonetos lineares é característico de

fluidos de perfuração parafínicos, como é o caso do BR-MUL e seus filtrados (CALSEP, 2022), o que confirma o enriquecimento da amostra #A11 pelo fluido BR-MUL.

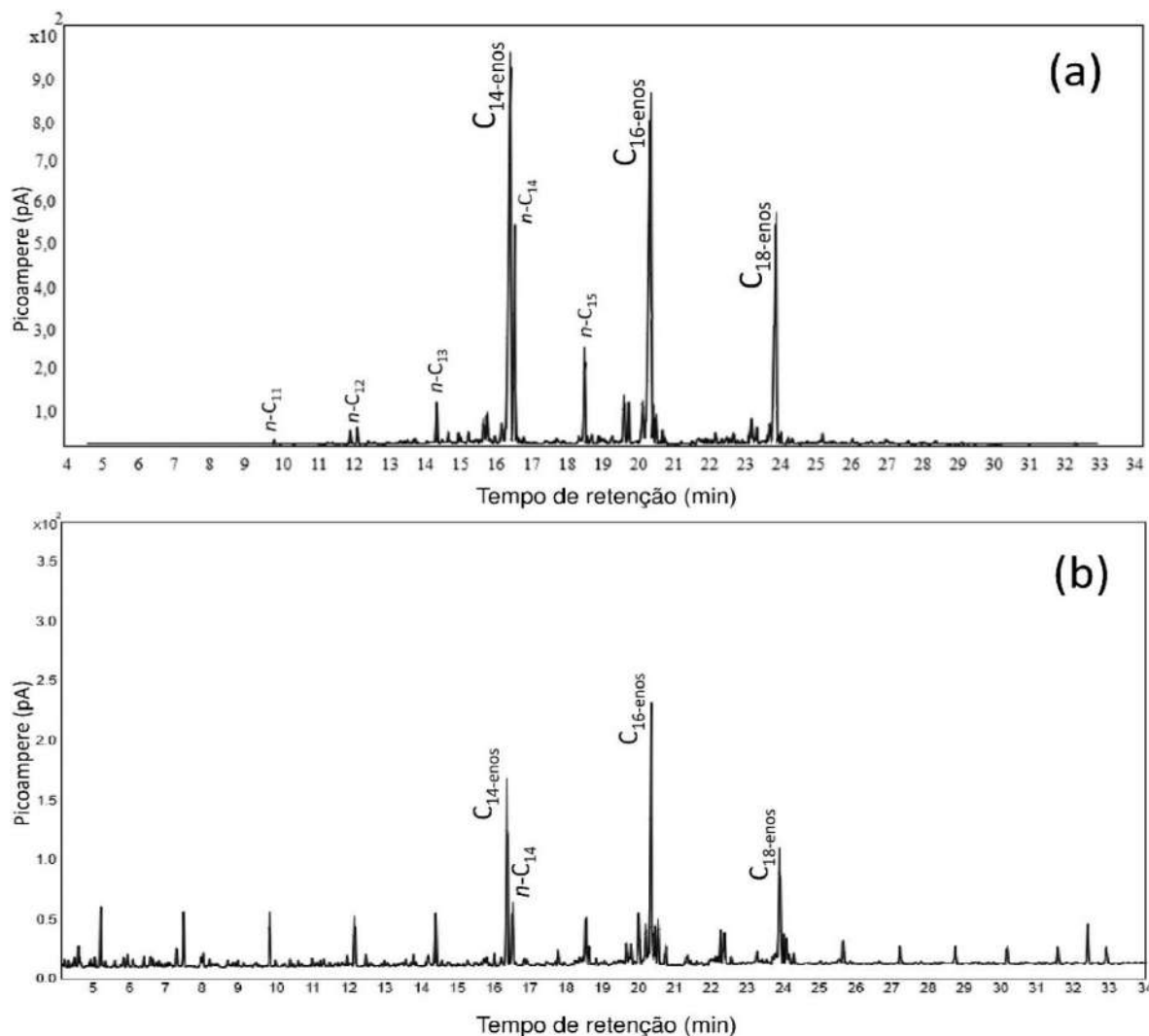
Figura 4.7 - Cromatogramas unidimensionais CG-DIC referentes à: (a) fluido BR-MUL e (b) amostra #A11.



Fonte: elaboração própria.

Analogamente, a mesma correlação cromatográfica foi feita para a amostra #A46 e o fluido de perfuração Ole1, permitindo, também, observar na Figura 4.8 um perfil de contaminação muito semelhante e no mesmo tempo de retenção, com ênfase nos 3 picos olefínicos principais. Apesar disso, observa-se que no fluido de perfuração a olefina C14 é quem apresenta maior concentração, enquanto que na amostra contaminada é a olefina C16.

Figura 4.8 - Cromatogramas unidimensionais CG-DIC referentes à: (a) fluido Ole1 e (b) amostra #A46.

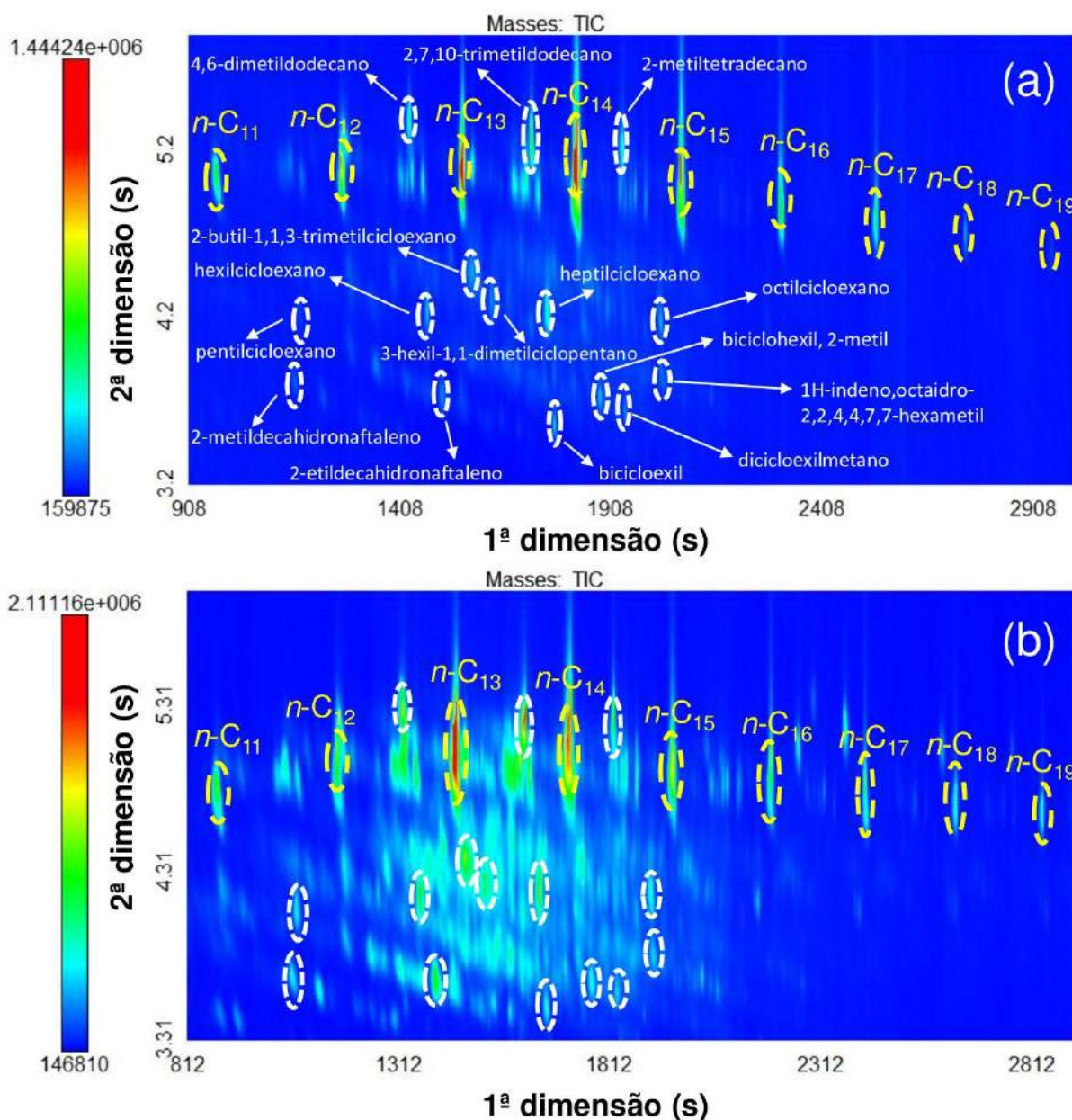


Fonte: elaboração própria.

Assim como na análise unidimensional, a caracterização da região enriquecida da amostra #A11 foi realizada e comparada com o cromatograma do fluido BR-MUL, com ênfase na região compreendida entre *n*-C₁₂ e *n*-C₁₅. No entanto, como o método cromatográfico de injeção do fluido de perfuração foi diferente do realizado para o óleo — assim abordado na seção de materiais e métodos — podem haver pequenas divergências no que tange à disposição dos dados, como o tempo de retenção levemente diferente. Atendo-se à análise qualitativa, o estudo comparativo entre os cromatogramas não só comprovou que de fato houve o enriquecimento do óleo pelo fluido, como evidenciou a coexistência dos mesmos monocíclicos, bicíclicos e alcanos ramificados em ambas amostras nas mesmas regiões, como observado na Figura 4.9. A julgar pelos picos de alta intensidade na amostra #A11, entende-se que houve

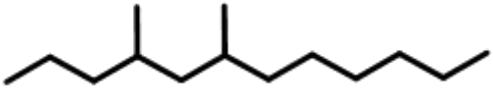
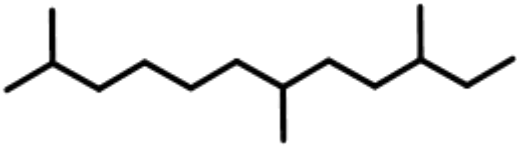
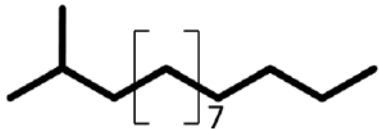
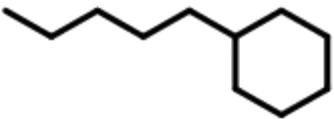
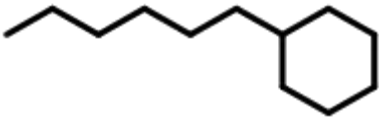
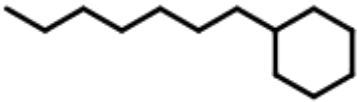
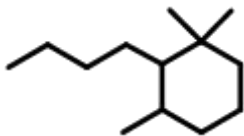
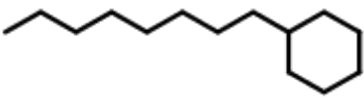
uma contaminação severa pelo fluido em questão. Os analitos destacados estão expressos na Tabela 4.1.

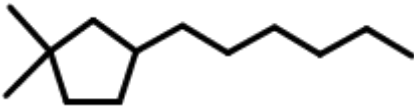
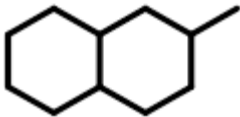
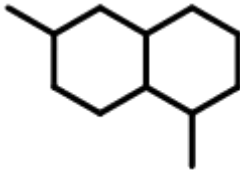
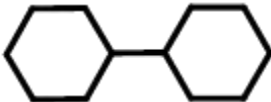
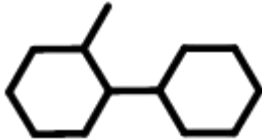
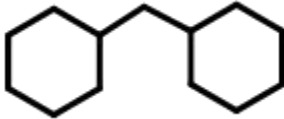
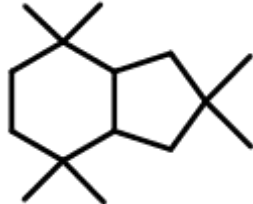
Figura 4.9 - Cromatogramas de íons totais referentes à: (a) fluido BR-MUL e (b) amostra #A11, ampliados na região de contaminação. Em branco foram delimitados picos correspondentes à contaminação parafínica. Em amarelo, delimitaram-se picos correspondentes aos *n*-alcanos.



Fonte: elaboração própria.

Tabela 4.1 - Compostos contaminantes presentes no fluido BR-MUL.

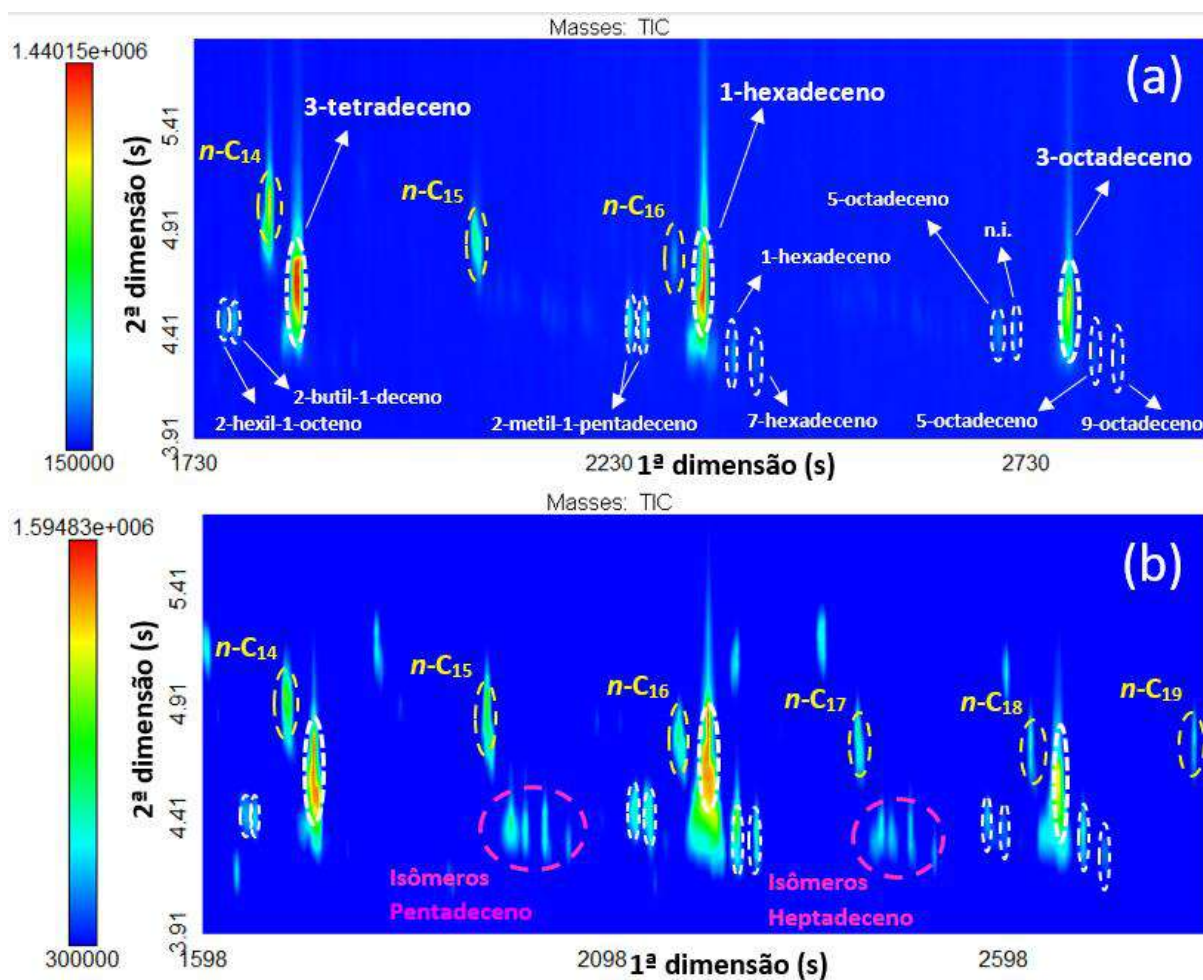
Nomeclatura	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
ISOALCANOS		
4,6-dimetildodecano	$C_{14}H_{30}$	
2,7,10-trimetildodecano	$C_{15}H_{32}$	
2-metiltetradecano	$C_{15}H_{32}$	
MONOCÍCLICOS		
Pentilcicloexano	$C_{11}H_{22}$	
Hexilcicloexano	$C_{12}H_{24}$	
Heptilcicloexano	$C_{13}H_{26}$	
2-butil-1,1,3-trimetilciclohexano	$C_{13}H_{26}$	
Octilcicloexano	$C_{14}H_{28}$	

Nomeclatura	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
3-hexil-1,1-dimetilciclopentano	$C_{14}H_{28}$	
BICÍCLICOS		
2-metildecahidronaftaleno	$C_{12}H_{22}$	
2-etildecahidronaftaleno	$C_{12}H_{22}$	
Biciclohexil	$C_{12}H_{22}$	
biciclohexil, 2-metil	$C_{13}H_{24}$	
diciclohexilmetano	$C_{13}H_{24}$	
1H-indeno, octaidro-2,2,4,4,7,7-hexametil	$C_{15}H_{30}$	

Fonte: elaboração própria.

A caracterização da região contaminada também foi feita para a amostra #A46 e para o fluido Ole1, observando na Figura 4.10 as três regiões de maior enriquecimento discriminadas anteriormente, com pequenos enriquecimentos nas vizinhanças. Essas regiões estão destacadas em branco e ocorrem em ambos cromatogramas de íons totais, validando a hipótese que, de fato, houve a contaminação da amostra #A46 pelo fluido Ole1. Além disso, apesar de estarem em menor concentração, os *n*-alcanos na faixa C₁₄-C₁₆ atuaram também no enriquecimento desta amostra. Os analitos destacados também foram expressos na Tabela 4.2.

Figura 4.10 - Cromatogramas de íons totais referentes à: (a) fluido Ole1 e (b) amostra #A46, ampliados na região de contaminação. Em branco foram delimitados picos correspondentes à contaminação olefínica. Em amarelo, delimitaram-se picos correspondentes aos *n*-alcanos. Em rosa, as regiões circulares representam a contaminação olefínica de fonte desconhecida.

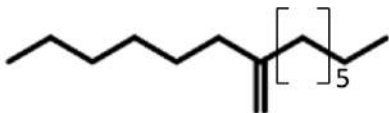
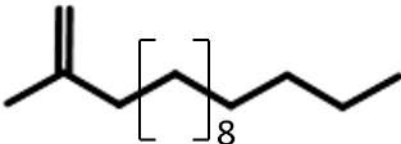


Fonte: elaboração própria.

n.i. - não identificado

Tabela 4.2 - Compostos contaminantes presentes no fluido Ole1

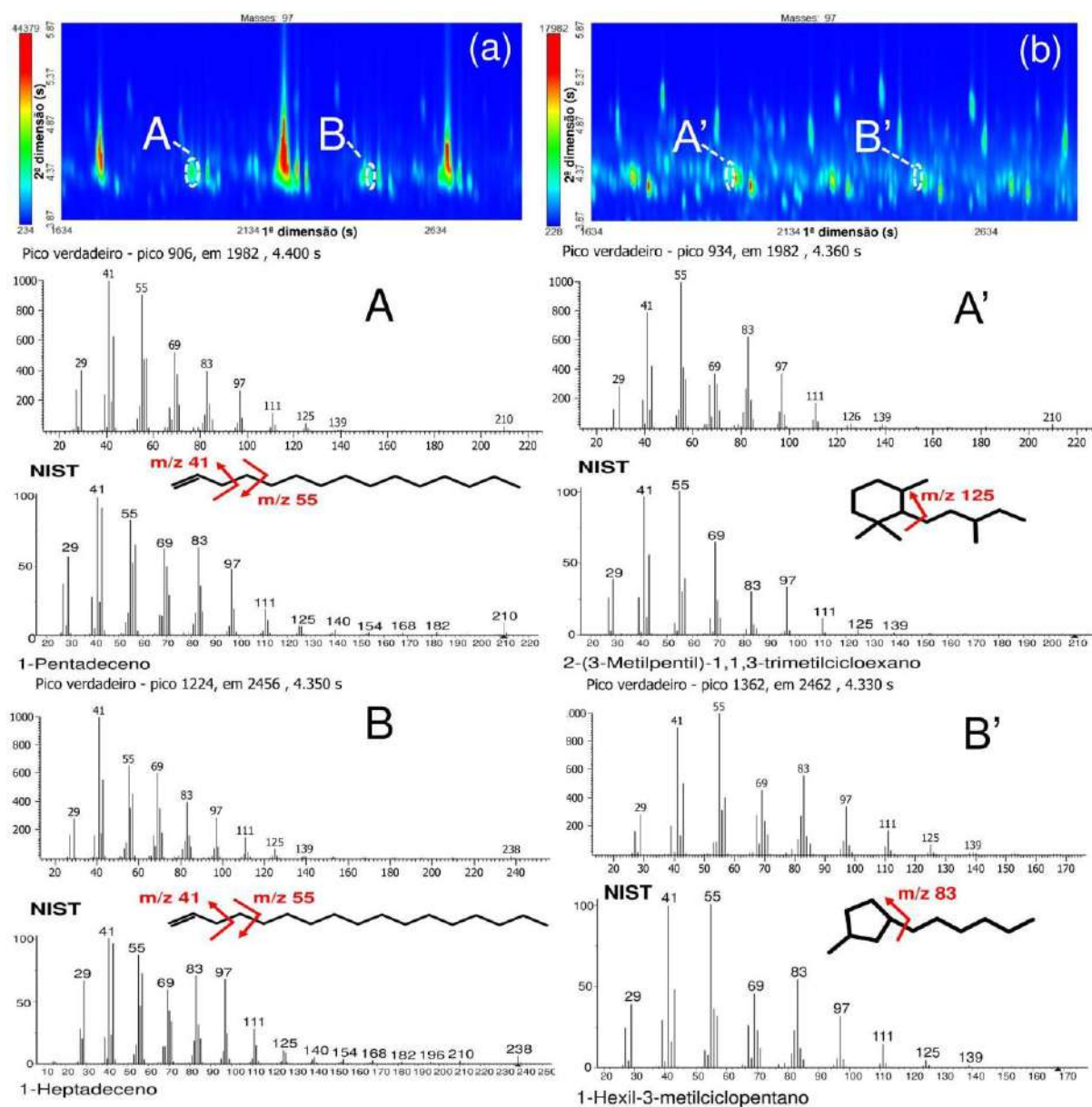
Nomeclatura	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
ALCENOS LINEARES		
3-tetradeceno	$C_{14}H_{28}$	
1-hexadeceno	$C_{16}H_{32}$	
7-hexadeceno	$C_{16}H_{32}$	
3-octadeceno	$C_{18}H_{36}$	
5-octadeceno	$C_{18}H_{36}$	
9-octadeceno	$C_{18}H_{36}$	
ALCENOS RAMIFICADOS		
2-butil-1-deceno	$C_{14}H_{28}$	

Nomeclatura	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
2-hexil-1-octeno	$C_{14}H_{28}$	
2-metil-1-pentadeceno	$C_{16}H_{32}$	

Fonte: elaboração própria.

No entanto, existem duas regiões intermediárias circuladas em rosa na amostra #A46 que não ocorrem no fluido de perfuração. Nesse tempo de retenção é comum a coeluição de monocíclicos e de alcenos, o que torna validação do analito nessa região uma tarefa complexa, haja vista a similaridade dos espectros de massas dessas duas classes químicas. Uma maneira de distingui-las consiste na observação do diferente padrão de fragmentação das moléculas. Alcenos costumam apresentar espectros de massas com sinais decrescentes, num efeito de “escada”, diferentemente dos monocíclicos, vide Figura 4.11. Após evidências como similaridade acima de 900 do *software*, perfil característico de olefinas, comparação da região de eluição com outras amostras e presença desses isômeros nos *loadings* referentes às olefinas, sugere-se que a região em rosa corresponda, de fato, aos isômeros das olefinas C_{15} e C_{17} , cada uma eluindo após sua parafina homóloga. Uma vez que olefinas são compostos instáveis e não ocorrem de maneira natural em extratos petrolíferos (Barcza, 2017), especula-se que esses compostos sejam oriundos de contaminação por um terceiro fluido de perfuração não fornecido pelo CENPES, sendo, portanto, desconhecido.

Figura 4.11 – Cromatogramas de íons extraídos m/z 97 referentes à: (a) amostra #46 e (b) amostra #45, com ênfase nas regiões de contaminação olefínica, sendo: A - espectro de massas verdadeiro e espectro de massas da NIST de um analito na região C₁₅ da amostra #A46; A' - espectro de massas verdadeiro e espectro de massas da biblioteca de um analito na região na região C₁₅ da amostra #A45; B - espectro de massas verdadeiro e espectro de massas da NIST de um analito na região C₁₇ da amostra #A46; B' - espectro de massas verdadeiro e espectro de massas da biblioteca de um analito na região C₁₇ da amostra #A45.



Fonte: elaboração própria.

5 CONCLUSÕES

A análise exploratória de óleos do pré-sal utilizando a abordagem por pixels apoiada no método PCA foi eficaz na avaliação de contaminação por fluidos de perfuração. Apesar da variância acumulada das PC ser de 53,56 %, os *loadings* do modelo conseguiram explicar de maneira satisfatória os dados, de modo que a PC1, componente mais explicativa e com 32,76 % de variância, evidenciou o tipo e o grau de contaminação das amostras, enquanto que a PC2, com 20,80 % de variância, separou quase totalmente as amostras contaminadas das não contaminadas. Nesse sentido, a identificação dos analitos mais relevantes pela parcela dos *loadings* foi essencial para efetuar uma análise preliminar de contaminação do conjunto de dados de maneira mais rápida e robusta.

A etapa de caracterização das amostras utilizando CG-DIC e CG×CG-EMTdV forneceu informações preciosas para ratificar as hipóteses levantadas e conclusões sugeridas pelo modelo estatístico. Embora seja uma conclusão paralela à proposta do trabalho, é válido considerar a possibilidade de fluidos terceiros não disponibilizados para análise estarem contaminando as amostras de óleo cru. Essa descoberta evidencia a importância da análise por CG×CG-EMTdV acoplada à quimiometria, pois graças aos *Loadings* da PC1 e à devida identificação nos cromatogramas bidimensionais originais foi possível detectar essa contaminação externa.

Como fator limitante no âmbito qualitativo, os cromatogramas reconstruídos observados nos *loadings* do modelo requerem o retorno do analista ao programa ChromaTOF para acessar os cromatogramas originais das amostras e definir, visualmente, o analito destacado. O modelo não especifica o tempo de retenção na ¹D e ²D e nem qual o número do pico referente ao sinal mostrado, o que dificulta a identificação precisa dos compostos.

Por fim, vale reconhecer que a utilização de modelos multivariados como o PCA é mais recomendada para um número maior de amostras, pois quanto mais informações disponíveis, mais o modelo consegue observar padrões, discriminar grupos e, conseqüentemente, tirar conclusões mais assertivas. Partindo de um número maior de amostras, torna-se possível também a aplicação de métodos estatísticos supervisionados para refinar o estudo.

6 REFERÊNCIAS

ABRAHAMSSON, V. et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in combination with pixel-based analysis for fouling tendency prediction. **Journal of Chromatography A**, v. 1501, p. 89-98, 2017.

ADAHCHOUR, M. et al. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC× GC): IV. Further applications, conclusions and perspectives. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 8, p. 821-840, 2006.

AGUIAR, A. et al. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 2760-2768, 2010.

ANP. Encarte de Consolidação da Produção 2023: Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**, n. 160, p. 1-46, 2023.

BARCZA, M. V. Petróleo. 7 abr. 2017. 26 p.

BAROID. Oil mud technology manual. Houston: Baroid Drilling Fluids, 1994. 67 p.

BELLOT, J. C.; CONDORET, J. S. Modelling of liquid chromatography equilibria. **Process Bioche**, France, v. 28, n. 6, p. 365–376, 1993.

BRÜCH, A. R. **Simulação numérica das deformações induzidas por sequências tectônicas em bacias sedimentares**. 2012. 120 f. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling fluids: State of the art. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 14, n. 3-4, p. 221-230, 1996.

CAENN, R.; DARLEY H. C. H.; GRAY G. R.; **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. Massachusetts: Gulf Professional Publishing, 2011.

CALSEP. Dealing with mud contaminated samples in EoS modeling. 27 maio 2022. Disponível em: <https://calsep.com/20-dealing-with-mud-contaminated-samples-in-eos-modeling/>. Acesso em: 1 jul. 2025.

CARLSON, T. Petrofree. **Drilling Completion Fluids**, v. 1, n. 2, p. 6–7, 1994.

CHAPMAN, M.T. **Apparatus for and Process of Sinking Wells**. US Patent N°. 443,069, 1890.

COSTA, A. P. **Simulação numérica da penetração de fluido de perfuração em reservatórios de petróleo**. 2009. 92 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

COUTINHO, D. M. **Especiação e Semiquantificação de Classes de Hidrocarbonetos em Petróleo por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente**. 2017, 101 f. Tese (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

DALLÜGE, J.; BEENS, J.; BRINKMAN, U. A. T. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1000, n. 1-2, p. 69-108, 2003.

GEEHAN, T., MCKEE, A., Drilling Mud: Monitoring and Managing It. **Oilfield Review**, p. 41-49, 2000.

GRÖGER, T. et al. Application of two-dimensional gas chromatography combined with pixel-based chemometric processing for the chemical profiling of illicit drug samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1200, n. 1, p. 8-16, 2008.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. S. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. **ABPG**, p. 1-8, 2007.

HEWAVITHARANA, A. et al. The importance of complete overlapping of analyte and internal standard peaks in eliminating matrix effects with liquid chromatography–mass spectrometry (LC–MS). **LCGC North America**, v. 39, n. 7, p. 335–338, 2021.

IADC Drilling Manual. Houston: IADC, 2015. 1114 p.

INSTITUTO AMERICANO DE PETRÓLEO (API). 1991.

LALJI, S. M., ALI, S. I., KHAN, M. A., GHOURI, R. Investigation of rheological behavior, filtration characteristics and microbial activity of biopolymer water-based drilling fluids containing monovalent and divalent cations. **Chemical Papers**, v.77, p. 4693–4704, apr.2023.

LIMA, A. INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS. 7 jun. 2022. 104 slides.

LOVELOCK, J. Archer John Porter Martin CBE. **The Royal Society**, Oxford, p. 159-170, mar. 2002.

LUCENA, D. V.; AMORIM, L. V.; LIRA, H. L. Formações reativas relacionadas à indústria do petróleo: Uma breve revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**,

Campina Grande v. 10, n. 2, p. 1-7, out., 2015. Disponível em: <https://remap.revistas.ufcg.edu.br/index.php/remap/article/view/480>. Acesso em: 26 abr. 2025.

MARRIOTT, P.; SHELLIE, R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, Australia, v. 21, n. 9-10, p. 573-583, 2002.

MARTINS, Laercio Lopes et al. AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DA EXTENSÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE ÓLEOS DA BACIA DE SANTOS VIA PETROLEÔMICA POR ESI (-) FT-ICR MS. **Revista Femass**, v. 4, n. 1, p. 76-93, jul./dez. 2021. Disponível em: <https://revistaelectronica.macaie.rj.gov.br/index.php/femass/article/view/61>>. Acesso em: 26 maio 2025.

MEDEIROS, L. B. **Sistema embarcado para automação do processo de cromatografia gasosa aplicado no contexto de mud logging**. 2023. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecatrônica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.

MELLO, E. V. **Top drive: aplicações e experiências em sistemas de perfuração**. 2014. 111 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo)- Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, 2014.

MÜHLEN, C. V.; ZINI C. A.; CARAMÃO, E. B. Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC). **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 765-775, 2006.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

NIST. NIST adds new 'fingerprints' to chemical identification database. 2020. Disponível em: <https://www.nist.gov/news-events/news/2020/06/nist-adds-new-fingerprints-chemical-identification-database>. Acesso em: 21 jul. 2025.

NSUALA, B. N. et al. Variation in essential oil composition of *Leonotis leonurus*, an important medicinal plant in South Africa. **Biochemical systematics and ecology**, v. 70, p. 155-161, 2017.

PEDROSO, M. P. et al. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC× GC). **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 422-430, 2009.

PETIT, Sabine. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: BREGAYA, Faïza; LAGALY, Gerhard. *Developments in Clay Science*. France: Elsevier Ltd., 2006. p. 909–918.

PETROBRÁS. PRÉ-SAL BACIA DE SANTOS - Comunica Bacia de Santos. Disponível em: <<https://comunicabaciadesantos.petrobras.com.br/pre-sal-bacia-de-santos>>. Acesso em: 26 maio. 2025.

QIN, Y. et al. Evaluation of methylations and external/internal standard quantification of lipids using gas chromatography-mass spectrometry. **Analytical Methods**, v. 9, n. 3, p. 419-426, 2017.

RAZALI, S.Z. et al. Review of biodegradable synthetic-based drilling fluid: Progression, performance and future prospect. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 171-186, 2018.

REDDY, C. M. et al. Identification and quantification of alkene-based drilling fluids in crude oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with flame ionization detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1148, n. 1, p. 100-107, 2007.

ROSSI, A. et al. Kinetics of microwave heating and drying of drilling fluids and drill cuttings. **Drying Technology**, v. 35, n. 9, p. 1130-1140, 2017.

SANDOVAL-BOHORQUEZ, V.; ROZO, E.; BALDOVINO-MEDRANO, V. A method for the highly accurate quantification of gas streams by on-line chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1626, p. 461355, 2020.

SANTOS, L. B. **Aplicação de técnicas espectroscópicas e métodos de modelagem de classe na discriminação geográfica de grãos de café verde da região do Cerrado Mineiro**. 2022. 101 f. Tese (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

SANTOS, M. et al. Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) e suas diversas aplicações. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE, 1., 2016, Campina Grande: Realize, 2016.

SANTOS, M. et al. Pixel-Based Chemometric Analysis of Pre-Salt Crude Oils: Advancing GC×GC-TOFMS for Reservoir Characterization. **Energy & Fuels**, v. 39, n. 15, p. 7204-7213, mar. 2025.

SEIXAS, Jairo Ezequiel de. **Aditivação de fluidos de perfuração**. 2010. 85 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2010.

SILVA, L. S. S.; POLIS, N. T. F. **Adequação e Implantação de Projeto de Restauração Ecológica Utilizando Nucleação na Área de Preservação Ambiental do Timburi, Presidente Prudente – Sp**. 2022. 97f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2022.

SMIL, Vaclac. **Oil: A Begginer's Guide**. Oxford: One World, 2008.

SOUZA, C. E. C. **Ensaio Sobre os Mecanismos de Ação de Aditivos Poliméricos em fluidos de Perfuração**. Rio de Janeiro, 2007. 261 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Instituto de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TITALEY, I. et al. Automating data analysis for two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry non-targeted analysis of comparative samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1541, p. 57-62, 2018.

TOMASI, G.; SAVORANI, F.; ENGELSEN, S. icoshift: An effective tool for the alignment of chromatographic data. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 43, p. 7832-7840, 2011.

TRAMPUS, B. C. **Estratégias baseadas em reticulação de polímeros para evitar perdas de circulação em poços de petróleo**. 2016, 181 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

TRAN, T. et al. Comparison of column phase configurations for comprehensive two dimensional gas chromatographic analysis of crude oil and bitumen. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 9, p. 1190-1194, 2006.

URBAN, P. Quantitative mass spectrometry: an overview. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2079, p. 20150382, 2016.

VECCHI, S.; CHIAVACCI, D.; DEMARCHI, C.; VIGANO, L.; LI BASSI, G. **Filtrate reducer for drilling muds**. Titular: Lamberti S.p.A. EP 1801180 B1. Depósito: 20 dez. 2006. Concessão: 31 dez. 2008.

VIAL, J. et al. Combination of dynamic time warping and multivariate analysis for the comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatograms: application to plant extracts. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 14, p. 2866-2872, 2009.

YERGIN, Daniel. **O Petróleo – Uma história mundial de conquistas, poder e dinheiro**. São Paulo: Editora Paz e Terra, 2010.

ZULKIPLI, S. N. F. Challenge the Status Quo: The Game Changer and New Breakthrough in Hydrocarbon Fluid Identification Via In-Situ While Drilling Fluid Analyzer. **SPWLA Asia Pacific Technical Symposium**, n.10, mar. 2020.