

**AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA DE DERRAMES DE ÓLEO  
NO MAR, ATRAVÉS DO MONITORAMENTO DE PARÂMETROS  
GEOQUÍMICOS – EXPERIMENTOS LABORATORIAIS**

**TATIANY DE ALMEIDA FORTINI BRITTO**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF  
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO - LENEP**

**MACAÉ - RJ  
JULHO - 2008**

**AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA DE DERRAMES DE ÓLEO  
NO MAR, ATRAVÉS DO MONITORAMENTO DE PARÂMETROS  
GEOQUÍMICOS – EXPERIMENTOS LABORATORIAIS**

**TATIANY DE ALMEIDA FORTINI BRITTO**

Tese apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como  
parte das exigências para obtenção  
do título de Mestre em Engenharia de  
Reservatório e de Exploração.

Orientador: Jorge Alberto Trigüis, Ph.D.  
Coorientadora: Eliane Soares de Souza, Dsc.

MACAÉ - RJ  
JULHO - 2008

# AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA DE DERRAMES DE ÓLEO NO MAR, ATRAVÉS DO MONITORAMENTO DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS – EXPERIMENTOS LABORATORIAIS

TATIANY DE ALMEIDA FORTINI BRITTO

Tese apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como  
parte das exigências para obtenção  
do título de Mestre em Engenharia de  
Reservatório e de Exploração.

Aprovada em 08 de Julho de 2008

Comissão Examinadora:

---

D.Sc. Cristina Maria Magalhães de Souza – UENF/CBB/LCA

---

D.Sc. Maria Regina Bastos Loureiro – UFRJ

---

D.Sc. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira – UFBA

---

Ph.D. Jorge Alberto Trigüis – UENF/CCT/LENEP  
**Orientador**

---

D.Sc. Eliane Soares de Souza – UENF/CCT/LENEP  
**Coorientadora**

*A quem mais poderia dedicar esta conquista, senão a você **mãe**? Sem seu carinho, amor e dedicação sei que jamais poderia ter concretizado este sonho. Obrigada pelo apoio incondicional, não só nesta etapa, mas em todos os momentos de minha vida. Por mais que eu faça, nunca poderei retribuir tanto AMOR! Amo-te eternamente!*

*Pensou que me esqueceria de você, querida **madrinha Carmem**? Estiveste sempre presente em todas as minhas vitórias e, mesmo que às vezes eu não saiba expressar, quero que tenhas certeza que sou muito grata a ti por todo teu apoio e esmero! Contribuístes com uma grande parcela para mais esta vitória! Obrigada, de coração, pelo voto de confiança e por nunca ter me deixado desistir!*

## AGRADECIMENTOS

Ao Senhor da minha vida, por ser meu sustento, minha fortaleza e meu guia;

A toda minha família, meu pai Antônio, minha mãe Edméa, meu esposo André e minha irmã Dayse, pelo apoio e dedicação dispensados não só a mim, mas também ao meu filho, nos momentos em que precisei estar ausente;

Ao meu filho Marco Antônio, que mesmo ainda em meu ventre, foi presença decisiva nesta caminhada, sendo um anjo de luz a conduzir meus passos;

A minha coorientadora, Dra. Eliane Soares de Souza, não só pelo apoio e incentivo, fundamentais para a conclusão desta dissertação, mas também pela maneira carinhosa e prestativa que sempre me orientou. Considero-te mais que uma coorientadora, uma amiga;

Ao meu orientador, Jorge Alberto Trigüis, pelo exemplo de conduta e ética profissional e também pela atenção e paciência com as quais me ensinou. Obrigada pelo voto de confiança;

Ao laboratório de meteorologia da UENF (LAMET), especialmente ao professor Sérgio Manhães, pela disponibilização dos dados meteorológicos utilizados nesta dissertação;

Aos colegas, professores e funcionários do Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), que de alguma forma, contribuíram para a realização desta pesquisa;

À FINEP e a PETROBRAS, pelo apoio financeiro necessário ao desenvolvimento deste projeto;

À CAPES, pelo suporte financeiro no desenvolvimento deste projeto através de minha bolsa de mestrado.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	xix
<b>ABSTRACT</b>	xx
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	01
<b>CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS</b>	03
<b>CAPÍTULO 3 - JUSTIFICATIVA</b>	04
<b>CAPÍTULO 4 – ESTADO DA ARTE</b>	05
<b>CAPÍTULO 5 – REVISÃO DE LITERATURA</b>	13
5.1. Bacia de Campos	13
5.2. Bacia do Recôncavo	15
5.3. Composição química do petróleo	18
5.3.1. <i>n</i> -alcanos	19
5.3.2. <i>iso</i> -alcanos	19
5.3.3. Alcenos	20
5.3.4. Cicloalcanos	21
5.3.5. Aromáticos	21
5.3.6. Cicloalcanoaromáticos	23
5.3.7. Compostos NSO	23
5.3.8. Compostos organometálicos	25
5.3.9. Considerações físico-químicas	25
5.4. Compostos biomarcadores	26
5.5. Processos intempéricos	31
5.6. Biodegradação dos hidrocarbonetos	34
5.6.1. Fatores bióticos	34
5.6.1.1. Microorganismos degradadores de hidrocarbonetos	34
5.6.1.2. Adaptação dos microorganismos	36
5.6.2. Fatores abióticos	37
5.6.2.1. Disponibilidade de água	37
5.6.2.2. Temperatura	38
5.6.2.3. pH	38
5.6.2.4. Oxigênio	39
5.6.2.5. Nutrientes	40

5.6.2.6. Toxicidade	40
5.6.2.7. Fonte de carbono	41
5.6.3. Mecanismos de biodegradação dos hidrocarbonetos	41
5.6.3.1. Biodegradação dos <i>n</i> -alcanos	42
5.6.3.2. Biodegradação dos <i>iso</i> -alcanos	42
5.6.3.3. Biodegradação dos cicloalcanos	43
5.6.3.4. Biodegradação dos aromáticos	44
5.6.3.5. Biodegradação dos compostos NSO	46
<b>CAPÍTULO 6 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>47</b>
6.1. Unidades de simulação	47
6.2. Coleta de água	49
6.3. Amostragem	50
6.4. Cromatografia	51
6.4.1. Cromatografia Líquida	52
6.4.2. Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (CG/FID)	55
6.4.3. Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massa (CG/EM)	57
6.5. Análise da temperatura da água do mar	58
6.6. Análise de salinidade	59
6.7. Análise de oxigênio dissolvido	59
6.8. Análise de pH	60
6.9. Levantamento de dados meteorológicos	60
<b>CAPÍTULO 7 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>64</b>
7.1. Caracterização geoquímica dos óleos de Albacora, Marlim e Cexis	64
7.2. Primeiro experimento	82
7.2.1. Monitoramento das condições ambientais	84
7.2.2. Monitoramento geoquímico	87
7.2.2.1. Análise dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides	91
7.2.2.2. Análise dos hidrocarbonetos policíclicos saturados	101
7.2.2.3. Análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	107
7.3. Segundo experimento	115
7.3.1. Monitoramento das condições ambientais	116

7.3.2. Monitoramento geoquímico	119
7.3.2.1. Análise dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides	121
7.3.2.2. Análise dos hidrocarbonetos policíclicos saturados	125
7.3.2.3. Análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	127
7.4. Comparação dos resultados	130
7.4.1. Considerações para o óleo de Marlim	131
7.4.2. Considerações para o óleo de Cexis	133
7.4.3. Considerações para o óleo de Albacora	133
<b>CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES</b>	138
<b>CAPÍTULO 9 – RECOMENDAÇÕES</b>	140
<b>CAPÍTULO 10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	141
<b><u>APÊNDICES</u></b>	
A – Cromatogramas	149
B – Cromatogramas de massa	154
C – Fórmulas estruturais	189



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Imagem do derrame de óleo na praia de Magé, estado do Rio de Janeiro. Fonte: VIEIRA (2000).	10
<b>Figura 2</b> – Vista aérea da mancha de óleo no encontro do Rio Barigüi e Rio Iguaçu, no estado do Paraná. Fonte: FLUENTES & VILLELA (2000).	11
<b>Figura 3</b> – Mapa de localização da região de interesse. Fonte: PETROBRAS (2000).	13
<b>Figura 4</b> – Localização, limites e arcabouço estrutural da Bacia do Recôncavo. Fonte: MILHOMEM <i>et al.</i> (2003).	15
<b>Figura 5</b> – Exemplos de <i>n</i> -alcanos. Fonte: TISSOT E WELTE (1984).	19
<b>Figura 6</b> – Estrutura química da unidade do isopreno. Fonte: TISSOT & WELTE (1984).	20
<b>Figura 7</b> – Fórmula estrutural de compostos tetracíclicos e pentacíclicos. Fonte: TISSOT & WELTE (1984).	21
<b>Figura 8</b> – Exemplos de alguns compostos aromáticos contidos no petróleo. Fonte: PETERS & MOLDOWAN (1993).	22
<b>Figura 9</b> – Exemplo de compostos cicloalcanoaromáticos. Fonte: TISSOT & WELTE (1984).	23
<b>Figura 10</b> – Exemplos de compostos contendo heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Fonte: HUNT (1995).	24
<b>Figura 11</b> – Fórmula estrutural da molécula de porfirina, onde $M = VO^{+2}$ ou $Ni^{+2}$ . Fonte: PETERS & MOLDOWAN (1993).	25
<b>Figura 12</b> – Exemplos de biomarcadores cíclicos e acíclicos presentes no petróleo. Fonte: PETERS & MOLDOWAN (1993).	28
<b>Figura 13</b> – Fórmulas estruturais de esteranos e hopanos. Fonte: PETERS & MOLDOWAN (1993).	30
<b>Figura 14</b> – Principais processos intempéricos sofridos pela mancha de óleo no mar. Fonte: PATTERN RECOGNITION ASSOCIATES, TEXAS, 1996.	31
<b>Figura 15</b> – Principal rota metabólica usada na biodegradação do ciclohexano. Fonte: ROSENBERG & RON (1996).	43

<b>Figura 16</b> – Degradação inicial do anel benzênico sob ação de oxigenases, em condições aeróbicas. Fonte: BAKER & HERSON (1994).	45
<b>Figura 17</b> – Unidades de simulação laboratoriais de derrames de petróleo no mar.	48
<b>Figura 18</b> – Galpão onde foram instaladas as unidades de simulação.	48
<b>Figura 19</b> – Esquema ilustrativo do <i>grid</i> de coleta das amostras.	50
<b>Figura 20</b> – Coluna cromatográfica de sílica gel para separação das frações do óleo.	54
<b>Figura 21</b> – <b>Variação da temperatura ambiente</b> nos meses de Agosto a Dezembro de 2007, para o primeiro experimento . Onde: $T_{max}$ = temperatura máxima, $T_{min}$ = temperatura mínima e $T_{media}$ = temperatura média.	61
<b>Figura 22</b> – <b>Variação da velocidade dos ventos</b> nos meses de Agosto a Dezembro de 2007, para o primeiro experimento. Onde: Vel.Ventos = velocidade dos ventos.	61
<b>Figura 23</b> – <b>Variação da temperatura ambiente</b> nos meses de Outubro a Dezembro de 2007, para o segundo experimento. Onde: $T_{max}$ = temperatura máxima, $T_{min}$ = temperatura mínima e $T_{media}$ = temperatura média.	62
<b>Figura 24</b> – <b>Variação da velocidade dos ventos</b> nos meses de Outubro a Dezembro de 2007, para o segundo experimento. Onde: Vel.Ventos = velocidade dos ventos.	62
<b>Figura 25</b> – Cromatogramas dos óleos originais de Albacora, Marlim e Cexis. Onde: P = pristano, F = fitano e Pi = padrão interno.	65
<b>Figura 26</b> – Cromatogramas de massa dos <b>terpanos (m/z=177)</b> para os óleos de Albacora, Marlim e Cexis.	72
<b>Figura 27</b> – Cromatogramas de massa dos <b>terpanos (m/z=191)</b> para os óleos de Albacora, Marlim e Cexis. Onde: 1 = terpano tricíclico $C_{23}$ , 2 = terpano tricíclico $C_{24}$ .	73
<b>Figura 28</b> – Cromatogramas de massa dos <b>esteranos (m/z=217)</b> para os óleos de Albacora, Marlim e Cexis. Onde: 3 = esterano $C_{27}$ $\alpha\alpha$ (R) colestano.	74
<b>Figura 29</b> – Cromatogramas de massa dos compostos metilados da fração de policíclicos aromáticos para o óleo de <b>Albacora</b> . Onde: <b>A</b> – isômeros 3, 2, 9 e 1 do metil fenantreno (m/z=192), <b>B</b> – isômeros 4, 2/3 e 1 do metil dibenzotiofeno (m/z=198) e <b>C</b> – criseno (m/z=228).	77

<b>Figura 30</b> – Cromatogramas de massa dos compostos metilados da fração de policíclicos aromáticos para o óleo de <b>Marlim</b> . Onde: <b>A</b> – isômeros 3, 2, 9 e 1 do metil fenantreno ( $m/z=192$ ), <b>B</b> – isômeros 4, 2/3 e 1 do metil dibenzotiofeno ( $m/z=198$ ) e <b>C</b> – criseno ( $m/z=228$ ).	78
<b>Figura 31</b> – Cromatogramas de massa dos compostos metilados da fração de policíclicos aromáticos para o óleo de <b>Cexis</b> . Onde: <b>A</b> – isômeros 3, 2, 9 e 1 do metil fenantreno ( $m/z=192$ ), <b>B</b> – fenantreno ( $m/z=178$ ) e <b>C</b> – criseno ( $m/z=228$ ).	79
<b>Figura 32</b> – Fotos da unidade de simulação número 02 do óleo de <b>Albacora</b> no tempo zero e 27 dias após o derrame.	82
<b>Figura 33</b> – Fotos da unidade de simulação número 04 do óleo de <b>Marlim</b> no tempo zero e 135 dias após o derrame.	83
<b>Figura 34</b> – Fotos da unidade de simulação número 07 do óleo de <b>Cexis</b> no tempo zero e 48 dias após o derrame.	83
<b>Figura 35</b> – <b>Variação da temperatura da água do mar</b> , nas unidades de simulação ao longo de 135 dias de experimento. Onde: $T_{\min}$ = temperatura mínima, $T_{\max}$ = temperatura máxima, $T_{\text{medio}}$ = temperatura media e $T_{\text{SM}}$ = temperatura da superfície da água do mar.	84
<b>Figura 36</b> – <b>Variação da salinidade água do mar</b> , nas unidades de simulação ao longo de 135 dias de experimento.	85
<b>Figura 37</b> – <b>Variação do pH da água do mar</b> , nas unidades de simulação ao longo de 135 dias de experimento.	86
<b>Figura 38</b> – <b>Variação do oxigênio dissolvido na água do mar</b> , nas unidades de simulação ao longo de 135 dias de experimento.	86
<b>Figura 39</b> – Gráfico das médias das frações de saturados, aromáticos e compostos NSO do óleo de <b>Albacora</b> , separadas por cromatografia liquida, em diferentes tempos de amostragem, para as unidades de simulação 01, 02 e 03.	89
<b>Figura 40</b> – Gráfico das médias das frações de saturados, aromáticos e compostos NSO do óleo de <b>Marlim</b> , separadas por cromatografia liquida, em diferentes tempos de amostragem, para as unidades de simulação 04, 05 e 06.	90

- Figura 41** – Gráfico das médias das frações de saturados, aromáticos e compostos NSO do óleo de **Cexis**, separadas por cromatografia líquida, em diferentes tempos de amostragem, para as unidades de simulação 07, 08 e 09. 90
- Figura 42** – Cromatogramas das amostras do óleo de **Albacora** coletadas nos dias 4, 12 e 27 de experimento. Onde: P = pristano, F = fitano e Pi = padrão interno. 92
- Figura 43** – Cromatogramas das amostras do óleo de **Marlim** coletadas nos dias 4 e 33 de experimento. Onde: P = pristano, F = fitano e Pi = padrão interno. 93
- Figura 44** – Cromatogramas das amostras do óleo de **Marlim** coletadas nos dias 68, 91 e 135 de experimento. Onde: P = pristano, F = fitano e Pi = padrão interno. 94
- Figura 45** – Cromatogramas das amostras do óleo de **Cexis** coletadas nos dias 4, 22 e 48 de experimento. Onde: P = pristano, F = fitano e Pi = padrão interno. 95
- Figura 46** – Cromatogramas de massa dos íons  $m/z=177$ , 191 e 217, das amostras do óleo de **Albacora**, coletadas na unidade de simulação 02, nos 4° e 27° dias de experimento. Onde: 1 = terpano tricíclico  $C_{23}$ , 2 = terpano tricíclico  $C_{24}$  e 3 = esterano  $C_{27}$   $\alpha\alpha\alpha$  (R) colestano. 101
- Figura 47** – Cromatogramas de massa dos íons  $m/z=177$ , 191 e 217, das amostras do óleo de **Marlim**, coletadas na unidade de simulação 04, nos 4° e 135° dias de experimento. Onde: 1 = terpano tricíclico  $C_{23}$ , 2 = terpano tricíclico  $C_{24}$  e 3 = esterano  $C_{27}$   $\alpha\alpha\alpha$  (R) colestano. 102
- Figura 48** – Cromatogramas de massa dos íons  $m/z=177$ , 191 e 217, das amostras do óleo de **Marlim**, coletadas na unidade de simulação 04, nos 33° e 68° dias de experimento. Onde: 1 = terpano tricíclico  $C_{23}$ , 2 = terpano tricíclico  $C_{24}$  e 3 = esterano  $C_{27}$   $\alpha\alpha\alpha$  (R) colestano. 103
- Figura 49** – Cromatogramas de massa dos íons  $m/z=177$ , 191 e 217, das amostras do óleo de **Cexis**, coletadas na unidade de simulação 07, nos 4° e 48° dias de experimento. Onde: 1 = terpano tricíclico  $C_{23}$ , 2 = terpano tricíclico  $C_{24}$  e 3 = esterano  $C_{27}$   $\alpha\alpha\alpha$  (R) colestano. 104

- Figura 50** – Sobreposição dos cromatogramas de massa dos compostos metilados da fração de policíclicos aromáticos para as amostras do óleo de **Albacora**, coletadas na unidade de simulação 02, nos tempos zero, 8 e 27 de experimento. Onde: **A** – isômeros 3, 2, 9 e 1 do metil fenantreno ( $m/z=192$ ), **B** – isômeros 4, 2/3 e 1 do metil dibenzotiofeno ( $m/z=198$ ) e **C** – criseno ( $m/z=228$ ). **108**
- Figura 51** – Sobreposição dos cromatogramas de massa dos compostos metilados da fração de policíclicos aromáticos para as amostras do óleo de **Marlim**, coletadas na unidade de simulação 05, nos tempos zero, 33 e 135 de experimento. Onde: **A** – isômeros 3, 2, 9 e 1 do metil fenantreno ( $m/z=192$ ), **B** – isômeros 4, 2/3 e 1 do metil dibenzotiofeno ( $m/z=198$ ) e **C** – criseno ( $m/z=228$ ). **109**
- Figura 52** – Sobreposição dos cromatogramas de massa dos compostos metilados da fração de policíclicos aromáticos para as amostras do óleo de **Cexis**, coletadas na unidade de simulação 07, nos tempos zero, 27 e 48 de experimento. Onde: **A** – isômeros 3, 2, 9 e 1 do metil fenantreno ( $m/z=192$ ), **B** – fenantreno ( $m/z=178$ ) e **C** – criseno ( $m/z=228$ ). **110**
- Figura 53** – Fotos da unidade de simulação número 01 do óleo de **Albacora** no tempo zero e 73 dias após o derrame. **115**
- Figura 54** – **Variação da temperatura da água do mar**, nas unidades de simulação ao longo de 73 dias de experimento. Onde:  $T_{\min}$  = temperatura mínima,  $T_{\max}$  = temperatura máxima,  $T_{\text{medio}}$  = temperatura media e  $T_{SM}$  = temperatura da superfície da água do mar. **116**
- Figura 55** – **Variação da salinidade água do mar**, nas unidades de simulação ao longo de 73 dias de experimento. **117**
- Figura 56** – **Variação do pH da água do mar**, nas unidades de simulação ao longo de 73 dias de experimento. **118**
- Figura 57** – **Variação do oxigênio dissolvido na água do mar**, nas unidades de simulação ao longo de 73 dias de experimento. **118**
- Figura 58** – Gráfico das médias das frações de saturados, aromáticos e compostos NSO do óleo de **Albacora**, separadas por cromatografia líquida, em diferentes tempos de amostragem, para as unidades de simulação 01, 02 e 03. **120**
- Figura 59** – Cromatogramas das amostras do óleo de **Albacora** coletadas nos dias 4, 29 e 73 de experimento. Onde: P = pristano, F = fitano e Pi = padrão interno. **122**

- Figura 60** – Cromatogramas de massa dos íons  $m/z=177$ , 191 e 217, das amostras do óleo de **Albacora**, coletadas na unidade de simulação 01, nos dias 4 e 73 de experimento. Onde: 1 = terpano tricíclico  $C_{23}$ , 2 = terpano tricíclico  $C_{24}$  e 3 = esterano  $C_{27}$   $\alpha\alpha$  (R) colestano. **126**
- Figura 61** – Sobreposição dos cromatogramas de massa dos compostos metilados da fração de policíclicos aromáticos para as amostras do óleo de **Albacora**, coletadas na unidade de simulação 01, nos tempos zero, 29 e 73 de experimento. Onde: **A** – isômeros 3, 2, 9 e 1 do metil fenantreno ( $m/z=192$ ), **B** – isômeros 4, 2/3 e 1 do metil dibenzotiofeno ( $m/z=198$ ) e **C** – criseno ( $m/z=228$ ). **128**
- Figura 62** – Variação da concentração do criseno ao longo do tempo de amostragem para o óleo de **Marlim**. **132**
- Figura 63** – Variação da concentração do criseno ao longo do tempo de amostragem para o óleo de Albacora no primeiro experimento. **136**
- Figura 64** – Variação da concentração do criseno ao longo do tempo de amostragem para o óleo de Albacora no segundo experimento. **136**

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Aporte anual de hidrocarbonetos nos oceanos ( $10^6$ t/ano).	06
<b>Tabela 2</b> – Principais derrames de óleo ocorridos a partir de 1962.	07
<b>Tabela 3</b> – Composição média dos hidrocarbonetos no petróleo.	18
<b>Tabela 4</b> – Frequência de amostragem ao longo das simulações.	51
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros físico-químicos dos óleos de Albacora, Marlim e Cexis. Onde: ni = não informado.	64
<b>Tabela 6</b> – Quantificação dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides pristano (7) e fitano (8) presentes no óleo de <b>Albacora</b> .	67
<b>Tabela 7</b> – Quantificação dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides pristano (7) e fitano (8) presentes no óleo de <b>Marlim</b> . Onde ni = não identificado.	68
<b>Tabela 8</b> – Quantificação dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides pristano (7) e fitano (8) presentes no óleo de <b>Cexis</b> .	69
<b>Tabela 9</b> – Relação entre os <i>n</i> -alcanos <i>n</i> -C <sub>17</sub> e <i>n</i> -C <sub>18</sub> e os isoprenóides pristano (7) e fitano (8) para os três tipos de óleo. Onde: P = pristano e F = fitano.	70
<b>Tabela 10</b> – Percentual de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e de compostos NSO, nos óleos de Albacora, Marlim e Cexis.	71
<b>Tabela 11</b> - Principais relações entre as áreas dos picos dos hidrocarbonetos policíclicos saturados para os óleos de <b>Albacora, Marlim e Cexis</b> . Onde: C <sub>23</sub> e C <sub>24</sub> = terpanos tricíclicos, hopano = C <sub>30</sub> α β Hopano e esterano = C <sub>27</sub> ααα (R) colestano. Onde: nq = não quantificado.	76
<b>Tabela 12</b> – Quantificação do isômero 4 metil dibenzotiofeno e as principais relações entre as áreas dos picos dos isômeros metilados do metil fenantreno (m/z=192) e do metil dibenzotiofeno (m/z=198) para os óleos de <b>Albacora e Marlim</b> . Onde: ARO=aromático.	80
<b>Tabela 13</b> – Razão entre as áreas dos picos do fenantreno e criseno, e as principais relações entre as áreas dos picos dos isômeros metilados do metil fenantreno (m/z=192) para o óleo de <b>Cexis</b> .	81
<b>Tabela 14</b> – Desvio padrão para as médias das frações de saturados, aromáticos e compostos NSO do óleo de <b>Albacora</b> presente nas unidades de simulação 01, 02 e 03, em diferentes tempos de amostragem.	87

<b>Tabela 15</b> – Desvio padrão para as médias das frações de saturados, aromáticos e compostos NSO do óleo de <b>Marlim</b> presente nas unidades de simulação 04, 05 e 06, em diferentes tempos de amostragem.	88
<b>Tabela 16</b> – Desvio padrão para as médias das frações de saturados, aromáticos e compostos NSO do óleo de <b>Cexis</b> presente nas unidades de simulação 07, 08 e 09, em diferentes tempos de amostragem.	88
<b>Tabela 17</b> – Variação média da concentração de <i>n</i> -alcanos e isoprenóides nas amostras de óleo degradado, e o percentual de perda destes em relação ao óleo original, baseado na quantificação dos cromatogramas da figura 40, para o óleo de <b>Albacora</b> .	96
<b>Tabela 18</b> – Variação média da concentração de <i>n</i> -alcanos e isoprenóides nas amostras de óleo degradado, e o percentual de perda destes em relação ao óleo original, baseado na quantificação dos cromatogramas da figura 41 e 42, para o óleo de <b>Marlim</b> . Onde: ni = não identificado.	97
<b>Tabela 19</b> – Variação média da concentração de <i>n</i> -alcanos e isoprenóides nas amostras de óleo degradado, e o percentual de perda destes em relação ao óleo original, baseado na quantificação dos cromatogramas da figura 43, para o óleo de <b>Cexis</b> .	98
<b>Tabela 20</b> – Variação das relações entre os <i>n</i> -alcanos <i>n</i> -C <sub>17</sub> e <i>n</i> -C <sub>18</sub> e os isoprenóides pristano (7) e fitano (8) para as amostras de óleo de <b>Albacora</b> , ao longo de 27 dias de experimento. Onde: P = pristano e F = fitano.	99
<b>Tabela 21</b> – Variação das relações entre os <i>n</i> -alcanos <i>n</i> -C <sub>17</sub> e <i>n</i> -C <sub>18</sub> e os isoprenóides pristano (7) e fitano (8) para as amostras de óleo de <b>Marlim</b> , ao longo de 135 dias de experimento. Onde: P = pristano, F = fitano e nq = não quantificado.	100
<b>Tabela 22</b> – Variação das relações entre os <i>n</i> -alcanos <i>n</i> -C <sub>17</sub> e <i>n</i> -C <sub>18</sub> e os isoprenóides pristano (7) e fitano (8) para as amostras de óleo de <b>Cexis</b> , ao longo de 48 dias de experimento. Onde: P = pristano e F = fitano.	100
<b>Tabela 23</b> – Principais relações entre as áreas dos picos dos hidrocarbonetos policíclicos saturados das amostras do óleo de <b>Albacora</b> nos dias 4 e 27 de experimento. Onde: C <sub>23</sub> e C <sub>24</sub> = terpanos tricíclicos, hopano = C <sub>30</sub> α β Hopano e esterano = C <sub>27</sub> ααα (R) colestano.	105
<b>Tabela 24</b> – Principais relações entre as áreas dos picos dos hidrocarbonetos policíclicos saturados das amostras do óleo de <b>Marlim</b> nos dias 4, 33, 68 e 135 de experimento. Onde: C <sub>23</sub> e C <sub>24</sub> = terpanos tricíclicos, hopano = C <sub>30</sub> α β Hopano e esterano = C <sub>27</sub> ααα (R) colestano.	106



<b>Tabela 25</b> – Principais relações entre as áreas dos picos dos hidrocarbonetos policíclicos saturados das amostras do óleo de <b>Cexis</b> nos dias 4 e 48 de experimento. Onde: C <sub>23</sub> e C <sub>24</sub> = terpanos tricíclicos, hopano = C <sub>30</sub> α β Hopano, esterano = C <sub>27</sub> ααα (R) colestano e nq = não quantificado.	106
<b>Tabela 26</b> – Quantificação do isômero 4 metil dibenzotiofeno e as principais relações entre as áreas dos picos dos isômeros metilados do metil fenantreno (m/z=192) e do metil dibenzotiofeno (m/z=198) para as amostras do óleo de <b>Albacora</b> no tempo zero, 8 e 27 de experimento. Onde: ARO=aromático.	112
<b>Tabela 27</b> – Quantificação do isômero 4 metil dibenzotiofeno e as principais relações entre as áreas dos picos dos isômeros metilados do metil fenantreno (m/z=192) e do metil dibenzotiofeno (m/z=198) para as amostras do óleo de <b>Marlim</b> no tempo zero, 33 e 135 de experimento. Onde: ARO=aromático e nq=não quantificado.	113
<b>Tabela 28</b> – Quantificação do fenantreno e as principais relações entre as áreas dos picos dos isômeros metilados do metil fenantreno (m/z=192) para as amostras do óleo de <b>Cexis</b> no tempo zero, 27 e 48 de experimento.	114
<b>Tabela 29</b> – Desvio padrão para as médias das frações de saturados, aromáticos e compostos NSO do óleo de <b>Albacora</b> presente nas unidades de simulação 01, 02 e 03, em diferentes tempos de amostragem.	119
<b>Tabela 30</b> – Variação média da concentração de <i>n</i> -alcanos e isoprenóides nas amostras de óleo degradado, e o percentual de perda destes em relação ao óleo original, baseado na quantificação dos cromatogramas da figura 59, para o óleo de <b>Albacora</b> .	124
<b>Tabela 31</b> – Variação das relações entre os <i>n</i> -alcanos <i>n</i> -C <sub>17</sub> e <i>n</i> -C <sub>18</sub> e os isoprenóides pristano (7) e fitano (8) para as amostras de óleo de <b>Albacora</b> , ao longo de 73 dias de experimento. Onde: P = pristano, F = fitano e nq = não quantificado.	125
<b>Tabela 32</b> – Principais relações entre as áreas dos picos dos hidrocarbonetos policíclicos saturados das amostras do óleo de <b>Albacora</b> nos dias 4 e 73 de experimento. Onde: C <sub>23</sub> e C <sub>24</sub> = terpanos tricíclicos, hopano = C <sub>30</sub> α β Hopano e esterano = C <sub>27</sub> ααα (R) colestano.	127
<b>Tabela 33</b> – Quantificação do isômero 4 metil dibenzotiofeno e as principais relações entre as áreas dos picos dos isômeros metilados do metil fenantreno (m/z=192) e do metil dibenzotiofeno (m/z=198) para as amostras do óleo de <b>Albacora</b> no tempo zero, 29 e 73 de experimento. Onde: ARO=aromático.	129
<b>Tabela 34</b> – Quantificação do CRISENO para amostras coletadas nas unidades de simulação 04 e 05 para o óleo de <b>Marlim</b> .	131

<b>Tabela 35</b> – Quantificação do CRISENO para amostras do óleo de <b>Albacora</b> coletadas nas unidades de simulação 02 e 03 no primeiro experimento.	134
<b>Tabela 36</b> – Quantificação do CRISENO para amostras do óleo de <b>Albacora</b> coletadas nas unidades de simulação 01 e 02 no segundo experimento.	135

## RESUMO

Britto, Tatianny de Almeida Fortini; Avaliação do tempo de residência de derrames de óleo no mar, através do monitoramento de parâmetros geoquímicos – Experimentos laboratoriais; Universidade Estadual do Norte Fluminense; Julho de 2008; Jorge Alberto Trigüis, Ph.D; Eliane Soares de Souza, D.Sc.

Neste trabalho foram conduzidas simulações laboratoriais de derrames de óleo, a fim de caracterizar algumas das principais variações nas feições geoquímicas de três tipos de petróleo (Bacia de Campos – Albacora e Marlim; Bacia do Recôncavo – Cexis), com diferentes composições químicas, em função do tempo de permanência do derrame no mar. Paralelamente, foram avaliadas as ordens preferenciais de degradação dos diversos constituintes dos óleos, incluindo um entendimento sobre as correlações óleo x óleo, através de seus compostos biomarcadores. Para as análises foram retiradas, periodicamente, alíquotas dos óleos derramados que foram então tratadas e analisadas através de cromatografia líquida, cromatografia gasosa (CG/FID) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM). Concomitantemente à amostragem, foi feito o monitoramento das condições ambientais (temperatura ambiente, velocidade dos ventos e temperatura da água do mar), do pH, dos níveis de salinidade e do oxigênio dissolvido na água do mar. Os resultados obtidos mostraram diferentes níveis de degradação para os três tipos de óleos, ao longo do tempo de exposição às condições ambientais. As análises dos perfis cromatográficos dos biomarcadores revelaram a resistência destes compostos ao processo de degradação do óleo derramado. Foi possível levantar a hipótese de um processo de degradação e/ou biodegradação sofrido pelos compostos HPAs, o que anteriormente ainda não havia sido constatado na literatura. Estes resultados inéditos suprirão as carências no que diz respeito à falta de padrões confiáveis para a determinação do tempo de residência de derrames no mar, possibilitando a identificação e punição mais rápida e eficaz dos culpados, bem como a determinação das medidas a serem tomadas para a limpeza das áreas impactadas.

## ABSTRACT

Britto, Tatiany de Almeida Fortini; Evaluation of the time of residence of oil spills in the sea, through the monitoring of geochemistry parameters - laboratorial experiments; Universidade Estadual do Norte Fluminense; Julho de 2008; Jorge Alberto Trigüis, Ph.D; Eliane Soares de Souza, D.Sc.

In this work laboratory simulations of oil spills had been lead, in order to characterize some of the main variations in the geochemical faces of three types of oil (Campos Basin - Albacora and Marlim; Recôncavo Basin - Cexis), with different chemical compositions, in function of the time of permanence of the spill in the sea. Parallel, the preferential orders of degradation of the diverse constituent of oils had been evaluated, including an agreement on the correlations oil x oil, through its composites biomarcadores. For the analyses they had been removed, periodically, aliquot of the spilled oils that then had been treated and analyzed through liquid chromatography, gas chromatography (GC/FID) and gas chromatography - mass spectrometry (GC/MS). Concomitantly to the sampling, they had been monitoring facts of the ambient conditions (ambient temperature, speed of the winds and temperature of the water of the sea), of the pH, of the levels of salinity and of the dissolved oxygen in the water of the sea. The gotten results had shown different levels of degradation for the three types of oils, to the long one of the time of exposition to the ambient conditions. The analyses of the chromatographic profiles of the biomarker had disclosed the resistance of these composites to the process of degradation of the spilled oil. It was possible to raise the hypothesis of a degradation and/or biodegradation process suffered for the HPAs composites, what previously not yet he had been evidenced in literature. These unknown results will supply the lacks in what it says respect to the lack of trustworthy standards for the determination of the time of residence of spills in the sea, making possible the identification and faster and efficient punishment of the culprits, as well as the determination of the measures to be taken for the cleanness of the areas impacted.