



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
GEOLOGIA AMBIENTAL, HIDROGEOLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS**

TESE DE DOUTORADO

**SIMULAÇÃO DO INTEMPERISMO EM MESOCOSMOS
PARA PETRÓLEOS BRASILEIROS**

CLAUDIA YOLANDA REYES

Salvador, Bahia.

2015.

SIMULAÇÃO DO INTEMPERISMO EM MESOCOSMOS PARA PETRÓLEOS BRASILEIROS

Claudia Yolanda Reyes

Orientadora: Profa. Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira

Co-Orientador: Prof. MSc. José Roberto Cerqueira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Geologia, Área de Concentração: Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos.

Salvador- Bahia.

2015.

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca do Instituto de Geociências - UFBA

R457 Reyes, Claudia Yolanda
Título Simulação do Intemperismo em Mesocosmos, para
Petróleos Brasileiros / Claudia Yolanda Reyes.- Salvador, 2015.
284 f. : il. Color.

Orientador: Profa. Dra. Olivia Maria Cordeiro de Oliveira
Co-orientador: Prof. Jose Roberto Cerqueira
Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de
Geociências, 2015.

1. Degradação - Petróleo. 2. Geoquímica - Petróleo. 3.
Cromatografia a Gás Alcanos. I. Cordeiro de Oliveira, Olivia Maria.
II. Cerqueira, Jose Roberto. III. Título.

CDU: 665.617

Claudia Yolanda Reyes

**“SIMULAÇÃO DO INTEMPERISMO EM MESOCOSMOS
PARA PETRÓLEOS BRASILEIROS”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do Grau de Doutora em Geologia na área de concentração Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos em 11/12/2015.

TESE APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA:

**Dr^a. Olívia Maria Cordeiro Oliveira
Orientadora – UFBA**

**Dr^a. Eliane Soares de Souza
Examinadora Externa – (LENEP/UENF)**

**Dr^a. Georgina Feitosa da Cruz
Examinadora Externa - (LENEP/UENF)**

**Dr. Sérgio Luiz Costa Ferreira
Examinador Externo - (IQ/UFBA)**

**Dr. Luiz Carlos Lobato Santos
Examinador Externo – (DCTM/UFBA)**

Salvador – BA

2015

A

*mi Amado ABBA KADOSH,
mi madre, mi familia,
Prof. Triguis
y mis amados...*

*“Nunca se apartará de tu boca
este libro de la ley, sino que de
día y de noche meditarás en él,
para que guardes y hagas
conforme a todo lo que en él
está escrito; porque entonces
harás prosperar tu camino, y
todo te saldrá bien”
(Josué 1:8)*

À

*meu Amado ABBA KADOSH,
minha mãe, minha família,
Prof. Triguis
meus amados...*

*“Não se afaste da tua boca o livro
desta Lei; antes, medita nele dia e
noite, para que tenhas cuidado de
fazer conforme tudo quanto nele
está escrito; porque, então, farás
prosperar o teu caminho e, então,
prudentemente te conduzirás”
(Josué 1:8)*

AGRADECIMENTOS

São em tal grau imensuráveis e notáveis...

Agradeço em primeiro lugar a *Elohim* por abençoar-me amorosamente a cada instante, por ter-me dado tudo na minha vida e dispor no meu caminho anjos maravilhosos que fazem da minha travessia um tesouro inestimável.

À minha mãe, que do céu continua caprichando e me amando.

Aos meus irmãos Bibiana, Gabriel, Miller e Kelly; aos meus sobrinhos; aos meus cunhados e cunhadas; vocês são o combustível inesgotável da minha vida.

Aos meus tios e primos, seus carinhos e orações fazem que a distância seja só um pretexto para sentir mais pertinho os abraços.

Às minhas mães adotivas: Maria Luz Meza, Martha Rueda, Leonor Cepeda, Gloria Prieto, Olivia Oliveira, fazem parte dos anjos que *Abba Kadosh* tem me proporcionado.

Aos meus irmãos da vida: Miguel Angel Ramos, Alejandra Duarte, Luz Dary Martínez, Zulay Florez, Leonardo Mogollón, Jorge Torrado, Danusia Lima, Ícaro Moreira, Israel Castañeda e Silvia Bejarano, por ensinar-me o verdadeiro significado da amizade e do amor ágape.

À minha Orientadora Profa. Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira por ensinar-me, guiar-me, caprichar-me (incluindo puxar de orelhas...) e acompanhar-me ao longo destes anos de pesquisa.

Aos meus Co-Orientadores Prof. José Roberto Cerqueira e Prof. Jorge Alberto Trigüis, pelos seus ensinamentos, dicas, guia e carinho, que fizeram de mim uma melhor pessoa e profissional.

Aos meus *geopartners* de “adoro a pesquisa”: Ana Clara Bomfim Ribeiro, Anderson Romualdo Lima dos Santos, Fernanda Freita Wândega, Flávia Freita Wândega, Isana Barreto, Larissa de Lima Pinto e Lucas Cintra Almeida... graças a vocês, ao trabalho, à dedicação, aos ensinamentos e aos compartilhamentos, hoje posso admitir que com vocês aprendi o verdadeiro significado de “SQS amo a pesquisa!!!”.

Aos amigos, *geopartners* e colegas do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA): Gisele Morais, Sarah Rocha, Rui Garcia, Jorge Gomez, Marcos de Almeida, Regina Silva,

Isabel Meneses, Jucineide Bomfim, Alex dos Santos, Karina Garcia, Adriana Nascimento e Cícero Silva... enfatizando como é bom compartilhar os dias de pesquisa, análises e vivências com vocês!!!

Aos professores da Pós-Graduação em Geologia e do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA), pela contribuição na minha vida acadêmica e profissional.

Ao professor Antônio Fernando de Souza Queiroz, sua invaluável colaboração e ensinamentos com a estruturação gramatical, enriquecem meus conhecimentos da língua portuguesa.

A todos os que direta ou indiretamente participaram deste trabalho e deste instante da minha vida, agradeço a disposição, os ensinamentos e as contribuições.

Às novas amigas soteropolitanas, *colombahianas* e latino-americanas, que conheci em Salvador, e se converteram em bons amigos, com os quais curti momentos inesquecíveis.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro correspondente à bolsa de pesquisa e financiamento do projeto "Desenvolvimento de Multibioprocesso de Remediação Aplicável em áreas Costeiras Impactadas por Atividades Petrolíferas - DEMBPETRO", Edital BIOTEC/CNPq, Processo nº 4026663/2013-6.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram de alguma forma, para que eu chegasse até aqui e ensinaram-me a desfrutar da vida...

Reitero tão somente,

!!! *TODAH RABAH!!!*

!!! *MUITO OBRIGADA!!!*

*EL PRINCIPIO DE LA SABIDURÍA, ES EL TEMOR A YHVH.
QUE ES EL HOMBRE, PARA QUE TENGA DE ÉL MEMORIA
Y EL HIJO DEL HOMBRE PARA QUE LO VISITE.
CONOCERLO TE LLEVA A LO INFINITO DEL PENSAMIENTO.*

*EL CUERPO SE DETERIORA, PERO EL ESPÍRITU SE AVIVA
EL CABELLO SE VUELVE BLANCO COMO LA NIEVE,
PERO TU FUERZA Y TU CONVICCIÓN NO TIENEN EDAD
TU ESPÍRITU, SURCA LOS CIELOS COMO LAS ÁGUILAS.*

*NUNCA TE DETENGAS... DETENERTE ES MORIR A TUS SUEÑOS
SIGUE, AUNQUE TODOS ESPEREN QUE ABANDONES
DETRÁS DE CADA SUEÑO, HAY UNA ESPERANZA.*

*EL ALMA TRASCIENDE LA INMENSIDAD DEL UNIVERSO
DONDE YA NO HAY LUCHA NI DOLOR
TODO GIRA ALREDEDOR, DEL PRIMER GRAN AMOR.*

*CUAN GRANDES Y MARAVILLOSAS SON SUS OBRAS
DE LO NECIO DEL MUNDO Y MENOSPRECIADO
HIZO REYES Y SACERDOTES,
Y LOS PUSO EN LUGARES DE HONOR.*

*EN CIELOS DISTANTES, PUEDO VER SU GLORIA
ME ABRAZA Y ME BESA, COMO A LA NIÑA DE SUS OJOS.
AHORA PUEDO OÍRLE, PUEDO SENTIR SU PRESENCIA.*

*RECORDAR, ES VOLVER A VIVIR.
EL CONOCIMIENTO ENVANECE
PERO CONOCERTE A TI
ES VOLVER A NACER.*

*TÚ DEBES SABER QUE YHVH NO SE CANSA COMO NOSOTROS,
DEBES SABER QUE SU INTELIGENCIA, ES MÁS DE LO QUE
IMAGINAMOS.
Y DEBES SABER, QUE SU PODER HA CREADO TODO LO QUE EXISTE.*

*TE CONTÉ MIS PLANES Y ME RESPONDISTE.
AHORA, ENSEÑAME TUS DECRETOS
TÚ ERES REY DEL CIELO
Y DUEÑO DE TODO LO CREADO.*

EN TU PRESENCIA HAY PAZ.

AUTOR ISRAEL CASTAÑEDA APANGO

*O COMEÇO DA SABEDORIA É O TEMOR DE YHVH.
QUEM É O HOMEM QUE TENHA MEMÓRIA DELE
É O FILHO DO HOMEM PARA VISITA-LO.
CONHECE-LO LEVA VOCÊ AO INFINITO DO PENSAMENTO.*

*O CORPO SE DETERIORA, MAS O ESPÍRITO GANHA VIDA.
O CABELO FICA BRANCO COMO A NEVE,
MAS A SUA FORÇA E CONVICÇÃO NÃO TEM IDADE
TEU ESPÍRITO, DESLIZA OS CÉUS COMO ÁGUILAS.*

*NUNCA PAUSE... PAUSAR É DESISTIR DE TEUS SONHOS
CONTINUA, MESMO QUE TODOS ESPEREM TEU FRACASSO
ATRÁS DE CADA SONHO, HÁ ESPERANÇA.*

*A ALMA TRANSCENDE A VASTIDÃO DO UNIVERSO
ONDE NÃO HÁ LUTA NEM DOR
TUDO GIRA EM TORNO DO PRIMEIRO GRANDE AMOR.*

*QUÃO GRANDES E MARAVILHOSAS SÃO AS TUAS OBRAS
DO TOLO DO MUNDO E DESPREZADO
ELE FEZ REIS E SACERDOTES,
E COLOCOU-OS EM LUGARES DE HONRA.*

*NOS CÉUS DISTANTES, EU POSSO VER A SUA GLÓRIA
ELE ME ABRAÇA E ME BEIJA, COMO A MENINA DOS SEUS OLHOS.
AGORA EU POSSO OUVI-LO, E POSSO SENTIR A SUA PRESENCIA.*

*LEMBRAR, É VOLTAR A VIVER.
O CONHECIMENTO ESVANECE
MAS CONHECER VOCÊ
É VOLTAR A NASCER.*

*VOCÊ DEVE SABER QUE YHVH NÃO SE CANSA, COMO NÓS,
SAIBA QUE SUA INTELIGÊNCIA É MAIS DO QUE PODEMOS
IMAGINAR.
E VOCÊ DEVE SABER, QUE SEU PODER CRIOU TUDO O QUE EXISTE.*

*EU DISSE-LHE OS MEUS PLANOS E VOCÊ RESPONDEU-ME.
AGORA, ENSINA-ME OS TEUS ESTATUTOS
VOCÊ É O REI DO CÉU
E DONO DE TODO O CRIADO.*

NA TUA PRESENCIA, HÁ PAZ.

AUTOR ISRAEL CASTAÑEDA APANGO

RESUMO

Esta pesquisa faz parte do Projeto DEMBPETRO (Desenvolvimento de Multibioprocesso de Remediação Aplicável em áreas Costeiras Impactadas por Atividades Petrolíferas), financiado pelo CNPq (Processo nº 4026663/2013-6). Abrangeu investigações relacionadas ao intemperismo dos compostos do petróleo (alcanos normais n-C₈ a n-C₄₀, Pristano, Fitano, terpanos, esteranos e HPAs) de amostras de petróleos das Bacias de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe-Alagoas. Foram aplicados testes simulando vazamento artificial de óleo cru em mesocosmos de ambientes marinhos, com o monitoramento e a avaliação de amostras intemperizadas, durante os intervalos de tempo 0, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias. Para avaliar o intemperismo, foram usados índices de depleção e intemperismo, baseados na abundância molecular das substâncias monitoradas. Observou-se grande degradação para os componentes de baixo peso molecular, até a amostragem do dia 90, além do incremento na abundância dos alcanos \geq n-C₁₉, dos terpanos e do HPAs, para todos os petróleos, a partir do dia 120. Os índices de depleção (IDT e ID), propostos para avaliar o intemperismo dos alcanos lineares, baseados na relação dos isoprenoides, evidenciaram alto grau de correlação com outros descritos na literatura especializada. Foi observado que a normalização dos alcanos com base no H30, como padrão interno, deve ser aplicada só em óleos altamente degradados e que ainda preservem o H30. O crescimento e decréscimo da quantidade de componentes a partir do dia 90, foram associados com os processos intempéricos concomitantes para cada tipo de óleo, o que favoreceu a degradação das frações mais pesadas, indicando elevada intemperização, que ocasionou o aumento dos compostos do petróleo de menor complexidade e peso. O óleo cru da Bacia de Campos mostrou pouca modificação intempérica na mancha dos mesocosmos, durante os 180 dias de teste, uma vez que esse petróleo já apresentava originalmente alguma biodegradação. Já os demais óleos crus avaliados, exibiram grande diminuição da mancha nos experimentos, em concordância com os resultados geoquímicos obtidos. Em todos os petróleos a relação HTP/UCM e os índices de degradação, intemperismo e depleção, indicaram níveis de degradação na ordem decrescente Sergipe-Alagoas > Santos > Potiguar > Recôncavo > Campos. O NOR25H hopano foi detectado em todos os petróleos, nas amostragens dos dias 150 e 180, indicando petróleos severamente degradados. Em geral, a análise de componentes principais dos dados paramétricos do intemperismo, mostrou três agrupamentos relacionados com os índices de maior correlação para cada tempo de intemperização.

Palavras-chave: Degradação. Biomarcadores. Depleção Alcanos. Índices Degradação.

ABSTRAC

This research is part of DEMBPETRO Project (Development Applicable Multibioprocesso Remediation in Impacted areas by Coastal Petroleum Activities), funded by CNPq (Process No. 4026663 / 2013-6). Covered avaliations related to petroleum compound weathering (normal alkanes n-C₈ n-C₄₀, pristane, phytane, terpanes and steranes and PAHs) of samples from Campos, Potiguar, Reconcavo, Santos, and Sergipe-Alagoas. We were applied tests simulating artificial oil spill in mesocosms of marine environment, monitoring and evaluating the weathered samples during the interval time of 0, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, and 180 days. To evaluate the weathering, we used depletion and weathering indices, based on molecular abundance of substances monitored, displaying extensive degradation of low molecular weight components until day 90 sampling. It was observed an increase in alkanes abundance \geq n C₁₉, terpanes, and PAHs for all petroleum samples, from the day 120. The depletion index (TDI and DI) proposed to evaluate the weathering of linear alkanes, based on the isoprenoid ratios showed a high degree of correlation with others described in the literature. It was observed that alkane normalization based on H30 as internal standard should be applied only in highly degraded oils and still preserving the H30. The increase and decrease in the amount of components from day 90 were associated with concomitant weathering processes for each type of petroleum, which favored the degradation of heavier fractions, indicating high weathering, resulting in an increase of the compounds of smaller complexity and weight. Crude oil from the Campos Basin, showed little weathering change in the mesocosms of the tanks during the 180-day trial because this oil already presented originally some biodegradation. The other crude oils exhibited great patch size decline during the experiments, in accordance with the geochemical results. In all petroleum samples the TPH / UCM ratios, degradation, weathering, and depletion indexes indicated degradation levels in descresing order Sergipe-Alagoas> Santos> Potiguar> Reconcavo> Campos. The hopane NOR25H was detected in all crude oil sampled from 150 and 180 days, indicating severely degradation. In general, the principal component analysis of the weathering parametric data showed three groups associated with indexes of greater correlations for each weathering time.

Key words: Degradation. Biomarker. Alkanes Depletion. Degradation Index.

RESUMEN

Esta investigación hace parte del Proyecto DEMBPETRO (Desarrollo de Multibioproceso de Remediación Aplicable en áreas Costeras Impactadas por Actividades Petrolíferas), financiado por el CNPq (Processo nº 4026663/2013-6). La investigación comprendió tópicos implícitos al intemperismo de los componentes del petróleo (alcanos normales n-C₈ a n-C₄₀, Pristano, Fitano, terpanos, esteranos y HPAs) en muestras de petróleos de las Cuencas Sedimentares de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe-Alagoas. Se aplicaron experimentos en mesocosmos, simulando derrame artificial de crudo en ambientes marinos, abarcando el monitoreo fisicoquímico de los mesocosmos y la evaluación de las muestras de petróleo intemperizadas, durante los tiempos en 0, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 días. Para evaluar el proceso, fueron usados índices de depleción y de intemperismo del petróleo, con base en las abundancias moleculares de los compuestos determinados analíticamente. Se observó elevada degradación de los compuestos de bajo peso molecular, hasta el muestreo de petróleo del día 90, además, se detectó incremento de las concentraciones de los alcanos \geq n-C₁₉, de los terpanos, de los HPAs, a partir del día 120. Los índices de depleción (IDT e ID), propuestos para evaluar el intemperismo de los alcanos lineales, con base en la relación de los isoprenoides, evidenció alta correlación con otros descritos en la literatura especializada. Fue observado que la normalización de los n-alcanos en función del H30 como estándar interno, debe ser aplicado, de preferencia, para petróleos altamente degradados y que preserven el H30. La variación en la concentración de los componentes, a partir del día 90, fue relacionado con los procesos intempéricos simultáneos e implícitos a los petróleos evaluados, que propiciaron la degradación de las fracciones más pesadas, indicando intemperización elevada, y que en consecuencia, incrementaron las abundancias moleculares de los componentes de menor peso y complejidad. El petróleo de Campos, mostró poca alteración intempérica de la mancha, durante los 180 días de experimento, debido a que la muestra, ya presentaba biodegradación (incluso desde el reservorio). En contraste, los demás petróleos incluidos en el estudio, mostraron grandes alteraciones de la mancha, en tamaño y forma, factores físicos reflejados en los resultados de los análisis geoquímicos. En todos los experimentos, la relación HTP/UCM y los índices de degradación, de intemperismo y de depleción, indicaron el siguiente orden de degradación, para las muestras de petróleo estudiadas: Sergipe-Alagoas > Santos > Potiguar > Recôncavo > Campos. El 25-norhopano (NOR25H), fue detectado en los petróleos intemperizados, en los muestreos de los días 150 y 180, indicando niveles severos de degradación. En general, el análisis de componentes principales, calculado a partir de los parámetros de intemperización, mostró, tres grupos relacionados con los índices de mayor correlación, para cada tiempo de intemperismo estudiado y evaluado.

Palabras-clave: Degradación. Biomarcadores. Depleción Alcanos. Índices Degradación.

SIGLAS E ABREVIATURAS

% I	Percentual Intempérico
% m/m	Porcentagem em massa
% v/v	Porcentagem em volume
µg	microgramas
µL	microlitros
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	Gravidade, instituída pela <i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BR	Abreviatura de Branco, no contexto do presente documento
C₃₀-HOPANO ou H30	17α(H),21β(H)-30-hopano
CA	Abreviatura de Campos, no contexto do presente documento
CG/DIC	Cromatografia gasosa com detector por ionização de chama, equivalente à sigla em inglês de <i>Gas Chromatography–Flame Ionization Detector, GC/FID</i>
CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas, equivalente à sigla em inglês de <i>Gas Chromatography–Mass Spectrometry, GC/MS</i>
DIA	Diasterano
EOAD	Extrato Orgânico da Água Solúvel em Diclorometano
FI	Fator intempérico
Fitano (F)	C ₂₀ ; 2,6,10,14-tetrametilhexadecano, isoprenoide
GAM	Gamacerano
HOPANO (H)	Triterpano pentacíclico que contem normalmente, entre 27 e 35 átomos de carbono, em estruturas naftênicas (anéis com ligações simples), conformadas em quatro anéis hexacíclicos e um pentacíclico. Os precursores dos hopanos, provêm da membrana bacterial
HPA	Hidrocarboneto Poliaromático
HPAs	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
HTP	Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
ICM	Índice Continental/Marinho, para alcanos lineares
ID	Índice de depleção para alcanos do n-C ₈ a n-C ₁₆ ou n-C ₁₉ a n-C ₄₀ e os isoprenoides Pristano e Fitano
IDT	Índice de depleção total para alcanos do n-C ₈ a n-C ₄₀ e os isoprenoides Pr e Fitano
IGEO	Instituto de Geociências
II	Índice intempérico, para alcanos lineares
IPC	Índice Preferencial de Carbonos, para alcanos lineares
ITOPF	Iniciais da sigla em inglês, do <i>International Tanker Owners Pollution Federation</i>
L/h	Unidade de fluxo equivalente a litros por hora
LEPETRO	Laboratório de Estudos do Petróleo/NEA/IGEO/UFBA
mg	miligramas

mL	mililitros
NEA	Núcleo de Estudos Ambientais
NOAA	Iniciais da sigla em inglês da <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
NOR	Norhopano
OL	Oleanano
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> ; método estatístico, análise de componentes principais
PDO	Percentual de depleção do óleo
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
PO	Abreviatura Potiguar, no contexto do presente documento
ppb	Unidade de concentração chamada de parte por bilhão, equivalente a uma parte de soluto por um bilhão (10^{12}) de partes de solução
PPI	Preferência par, ímpar, para alcanos lineares
Pristano (P)	C ₁₉ ; 2,6,10,14-tetrametilpentadecano, isoprenoide
RE	Abreviatura de Recôncavo, no contexto do presente documento
SA	Abreviatura de Santos, no contexto do presente documento
SE	Abreviatura de Sergipe - Alagoas, no contexto do presente documento
SIM	Iniciais da sigla em inglês de <i>Single Ion Monitoring</i> . Trata-se de um tipo de análise CG/EM
TERPANO	Isoprenoide macrocíclico, formado geralmente pela ciclagem dos seus precursores esteroides e terpenoides presentes nos organismos. A maioria são provenientes da membrana lipídica dos eucariotas (bactérias)
T_m	C ₂₇ 17 α (H)22,29,30-Trisnorhopano, alcano tricíclico
Ton.	Tonelada (s)
TR	Tricíclico
T_s	C ₂₇ 18 α (H)22,29,30-Trisnorhopano, alcano tricíclico
UCM	Iniciais da sigla em inglês de <i>Unresolved Complex Mixture</i> ; em português: MCNR, Misturas Complexas Não Resolvidas
UFBA	Universidade Federal da Bahia
Whole oil	Óleo total, análise cromatográfica para alcanos n-C ₈ a n-C ₄₀ , isoprenoides Pristano e Fitano e UCM

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Bacias sedimentares brasileiras (as bacias objeto de estudo na presente pesquisa, estão sublinhadas em cor marrom (—)).....	31
Figura 2 –	Seção geológica da Bacia de Campos, de nordeste para sudeste	34
Figura 3 –	Carta Estratigráfica da Bacia sedimentar de Campos	36
Figura 4 –	Seção geológica da Bacia Potiguar, de nordeste para sudeste	37
Figura 5 –	Carta Estratigráfica da Bacia sedimentar Potiguar	39
Figura 6 –	Seção geológica da Bacia do Recôncavo, de nordeste para sudeste	40
Figura 7 –	Carta Estratigráfica da Bacia sedimentar do Recôncavo	42
Figura 8 –	Seção geológica da Bacia de Santos, de nordeste para sudeste	43
Figura 9 –	Carta Estratigráfica da Bacia sedimentar de Santos	45
Figura 10 –	Seção geológica da Bacia de Sergipe – Alagoas, de nordeste para sudeste	46
Figura 11 –	Carta Estratigráfica da sub-Bacia sedimentar de Sergipe	48
Figura 12 –	Carta Estratigráfica da sub-Bacia sedimentar de Alagoas	49
Figura 13 –	Quantidade de vazamentos de óleo cru e/ou seus derivados, por ano, reportados pelo NOAA para o período entre 1985 e 2015	52
Figura 14 –	Óleo cru vazado, em quantidade maior que 7 toneladas, no período de 1970-2013.....	53
Figura 15 –	Mapa de localização dos maiores vazamentos de óleo no mundo, a partir de 1967	53
Figura 16 –	Mapa das rotas de transporte de navios que conduzem óleo cru e/ou seus derivados	54
Figura 17 –	Processos intempéricos associados ao vazamento de petróleo em ambientes aquáticos	57
Figura 18 –	Estimativa do período de ocorrência dos processos intempéricos sobre um óleo intermediário (Grau API ~ 35), derramado sobre a superfície marinha.....	59
Figura 19 –	Tempo de residência de um petróleo em um ambiente marinho, segundo seu Grau API.....	60
Figura 20 –	Variação do Grau API segundo a proporção das frações geoquímicas do petróleo. Maior grau API, implica maior proporção de hidrocarbonetos saturados e/ou hidrocarbonetos aromáticos.....	61
Figura 21 –	Exemplos de alcanos ou hidrocarbonetos saturados presentes no petróleo	62
Figura 22 –	Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos, presentes no petróleo.....	62
Figura 23 –	Exemplos de resinas e asfaltenos (Compostos NSO).....	63
Figura 24 –	Fracionamento geoquímico do petróleo segundo os principais componentes químicos	64
Figura 25 –	Exemplos de biomarcadores saturados tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.....	66
Figura 26 –	Estereoisomeria de C ₂₉ esteranos	66
Figura 27 –	Intemperismo dos biomarcadores e compostos de uma amostra de petróleo tipo médio.....	70
Figura 28 –	Cromatograma CG/DIC, para uma amostra de óleo cru, incluindo os principais elementos que compõem esse perfil, e fazem parte da análise do HTP ou <i>whole oil</i>	73
Figura 29 –	Cromatograma de massas m/z191 para os biomarcadores do petróleo: série homóloga tricíclicos, Ts, Tm, C ₃₀ -hopano, gamacerano e a série homóloga dos C ₃₁ a C ₃₅ homohopanos. Ts: C ₂₇ 18α(H)22,29,30-Trisnorhopano. Tm: C ₂₇ 17α(H)22,29,30-Trisnorhopano.....	74
Figura 30 –	Cromatogramas de massas m/z217 e m/z218 para os C ₂₇ , C ₂₈ e C ₂₉ esteranos.....	74
Figura 31 –	Estrutura do H30 com seus estereoisômeros 17α(H)21β(H).....	77
Figura 32 –	Disposição e acomodação das unidades de simulação (mesocosmos) empregadas nos testes de intemperização do petróleo, no Laboratório Experimental do LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA	81

Figura 33 –	Unidade de simulação (mesocosmos) dos testes de intemperização do petróleo: a: dimensões das unidades de simulação; b: exemplo da disposição da bomba de aeração no interior do mesocosmos; c: exemplo da localização da bomba de aeração no interior mesocosmos	82
Figura 34 –	Unidades de simulação dos testes de intemperização do petróleo: a, b: panorâmica das unidades de simulação na bancada, para garantir a reprodutibilidade dos fatores intempéricos de cada experimento; c: imagem do sistema em vidro tipo proveta, disposto para o monitoramento dos parâmetros físico-químicos e amostragem da água, com o respectivo indicador de profundidade marcado em cada mesocosmos	83
Figura 35 –	Exemplo da disposição dos pontos de amostragem do óleo degradado para os testes de intemperização do petróleo	84
Figura 36 –	Local de amostragem da água do mar e de areia para os testes de intemperização do petróleo. Praia Ondina, Salvador, Bahia, Brasil. BTS: Baía de Todos os Santos	85
Figura 37 –	Fases da montagem de cada unidade de simulação dos experimentos de intemperização do petróleo	86
Figura 38 –	Amostragem de água e óleo, durante os testes de intemperismo do petróleo: a, b: exemplo da amostragem de água, nas unidades de simulação; c, d, e f: exemplo da amostragem de petróleo intemperizado, nas unidades de simulação	88
Figura 39 –	Protocolo analítico para as amostras de água, dos testes de intemperismo do petróleo	89
Figura 40 –	Protocolo analítico para as amostras de óleo intemperizado dos testes de intemperismo do petróleo	92
Figura 41 –	Protocolo de réplicas para as amostras geradas nos testes de intemperismo do petróleo	95
Figura 42 –	Monitoramento <i>in situ</i> dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para o petróleo da Bacia de Campos	99
Figura 43 –	Monitoramento <i>in situ</i> dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para o petróleo da Bacia Potiguar	100
Figura 44 –	Monitoramento <i>in situ</i> dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para o petróleo da Bacia do Recôncavo	101
Figura 45 –	Monitoramento <i>in situ</i> , dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para o petróleo da Bacia de Santos	102
Figura 46 –	Monitoramento <i>in situ</i> dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para o petróleo da Bacia de Sergipe - Alagoas	103
Figura 47 –	Monitoramento <i>in situ</i> dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para os brancos dos experimentos	104
Figura 48 –	Monitoramento <i>in situ</i> , dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para todos os experimentos	105
Figura 49 –	Adaptação para a amostragem de água, durante os testes de intemperismo do petróleo	124
Figura 50 –	HPAs individuais no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo. Os nomes de cada HPA correspondem com a ordem de eluição nos cromatogramas de massas da Tabela 18.	145
Figura 51 –	Parâmetros <i>whole oil</i> , no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo	149
Figura 52 –	Parâmetros geoquímicos para o ambiente deposicional, no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo	

	(RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo.....	156
Figura 53 –	Distribuição da série homóloga dos homohopanos H31(S+R) – H35(S+R) para o ambiente deposicional da rocha geradora, no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo.....	157
Figura 54 –	Parâmetros geoquímicos para o <i>input</i> da matéria orgânica, no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo.....	158
Figura 55 –	Distribuição dos esteranos C ₂₇ , C ₂₈ e C ₂₉ , para o <i>input</i> da matéria orgânica, no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo.....	159
Figura 56 –	Parâmetros para a maturação, no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo.....	160
Figura 57 –	Perfil de n-Alcanos e isoprenoides para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo	161
Figura 58 –	Parâmetros <i>whole oil</i> para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	162
Figura 59 –	Perfil de HPAs para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	163
Figura 60 –	Perfil de HPAs totais para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	164
Figura 61 –	Perfil de n-Alcanos e isoprenoides para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo	165
Figura 62 –	Parâmetros <i>whole oil</i> para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	166
Figura 63 –	Perfil de HPAs para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	167
Figura 64 –	Perfil de HPAs totais para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	167
Figura 65 –	Perfil de n-Alcanos e isoprenoides para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo	168
Figura 66 –	Parâmetros <i>whole oil</i> para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	169
Figura 67 –	Perfil de HPAs para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	170
Figura 68 –	Perfil de HPAs totais para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	170
Figura 69 –	Perfil de n-Alcanos e isoprenoides para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo	171
Figura 70 –	Parâmetros <i>whole oil</i> para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	172
Figura 71 –	Perfil de HPAs para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	173
Figura 72 –	Perfil de HPAs totais para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	173
Figura 73 –	Perfil de n-Alcanos e isoprenoides para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	174
Figura 74 –	Parâmetros <i>whole oil</i> para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo	175
Figura 75 –	Perfil de HPAs para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo.....	176

Figura 76 –	Perfil de HPAs totais para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo	176
Figura 77 –	Percentual intempérico baseado no H29 e no H30, para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo	185
Figura 78 –	Índices de degradação dos terpanos T_s , T_m , NOR30, GAM e H30 para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo	186
Figura 79 –	Índices 35H (22R + 22S) para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo	188
Figura 80 –	Índice se esteranos para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo	189
Figura 81 –	Percentual intempérico baseado no H29 e no H30, para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo	191
Figura 82 –	Índices de degradação e intemperismos dos terpanos T_s , T_m , NOR30, GAM e H30 para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo	192
Figura 83 –	Índices 35H (22R + 22S) para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo	193
Figura 84 –	Índice se esteranos para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo	194
Figura 85 –	Percentual intempérico baseado no H29 e no H30, para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo	196
Figura 86 –	Índices de degradação e intemperismos dos terpanos T_s , T_m , NOR30, GAM e H30 para o petróleo Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo	197
Figura 87 –	Índices 35H (22R + 22S) para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo	199
Figura 88 –	Índice se esteranos para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo	200
Figura 89 –	Percentual intempérico baseado no H29 e no H30, para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo	202
Figura 90 –	Índices de degradação e intemperismos dos terpanos T_s , T_m , NOR30, GAM e H30 para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo	203
Figura 91 –	Índices 35H (22R + 22S) para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo	204
Figura 92 –	Índice se esteranos para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo	206
Figura 93 –	Percentual intempérico baseado no H29 e no H30, para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo	208
Figura 94 –	Índices de degradação e intemperismos dos terpanos T_s , T_m , NOR30, GAM e H30 para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo	209
Figura 95 –	Índices 35H (22R + 22S) para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo	210
Figura 96 –	Índice se esteranos para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo	212
Figura 97 –	Abundância molecular do NOR25H, para os petróleos das Bacias de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo	217
Figura 98 –	Índice NOR25H/H30, para os petróleos das Bacias de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo	218
Figura 99 –	Sistema de desidratação em coluna de sulfato de sódio anidro, para as amostras dos testes de intemperismo do petróleo: a) montagem e descrição do sistema de	

	desidratação; b) exemplo da desidratação de um petróleo intemperizado da Bacia de Santos	241
Figura 100 –	Eluição das frações SAR, presentes nas amostras dos testes de intemperismo do petróleo.....	241
Figura 101 –	Nomenclatura e estereoisomeria para os terpanos e os esteranos	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Descrição geral das amostras de óleo cru analisadas nos experimentos de intemperismo do petróleo (detalhamento da geoquímica das amostras, na seção 5.4.1 do presente documento)	30
Tabela 2 –	Bacias sedimentares das amostras de óleo cru analisadas no presente trabalho, em experimentos de intemperismo do petróleo	33
Tabela 3 –	Principais vazamentos de petróleo no mundo durante o período de 1967 - 2014	55
Tabela 4 –	HPAs prioritários indicando o número de anéis aromáticos, a fórmula molecular mínima, o peso molecular, risco a saúde associado e as estruturas moleculares correspondentes.....	69
Tabela 5 –	Desenho amostral dos testes de intemperização do petróleo: A: amostra de água; P: amostra de óleo degradado. A unidade de simulação RE3 corresponde ao branco 2 ...	84
Tabela 6 –	Métodos analíticos para as amostras de água dos testes de intemperismo do petróleo	91
Tabela 7 –	Métodos analíticos para as amostras de petróleo dos testes de intemperismo do petróleo.....	93
Tabela 8 –	Evolução da morfologia da mancha do petróleo e dos perfis cromatográficos da Bacia de Campos, durante os testes de intemperismo.....	109
Tabela 9 –	Evolução da morfologia da mancha e os perfis cromatográficos do petróleo da Bacia Potiguar, durante os testes de intemperismo.....	112
Tabela 10 –	Evolução da morfologia da mancha e os perfis cromatográficos do petróleo da Bacia do Recôncavo, durante os testes de intemperismo	115
Tabela 11 –	Evolução da morfologia da mancha e os perfis cromatográficos do petróleo da Bacia de Santos, durante os testes de intemperismo	118
Tabela 12 –	Evolução da morfologia da mancha e os perfis cromatográficos do petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas, durante os testes de intemperismo	120
Tabela 13 –	EOAD nas unidades de simulação da Bacia de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas e Branco, durante os testes de intemperismo do petróleo.....	124
Tabela 14 –	HPA prioritários e HPAs totais nas unidades de simulação da Bacia de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas e Branco, durante os testes de intemperismo do petróleo.....	128
Tabela 15 –	Perfil de n-Alcanos (n-C ₈ – n-C ₄₀), Pristano, Fitano, HTP e UCM nas unidades de simulação da Bacia de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas e Branco, durante os testes de intemperismo do petróleo.....	135
Tabela 16 –	Densidades e fluidez para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas, usados nos testes de intemperismo do petróleo.....	142
Tabela 17 –	Grau API sugerido por algumas Instituições / Setor da Indústria de petróleo	142
Tabela 18 –	Análise de HPA para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas, usados nos testes de intemperismo do petróleo. Os nomes de cada HPA correspondem com a ordem de eluição nos cromatogramas de massas: Naftaleno, Acenaftileno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo (a) Antraceno, Criseno, Benzo (b) Fluoranteno, Benzo (K) Fluoranteno, Benzo (a) pireno, Indeno (123cd) pireno, Dibenzo (ah) Antraceno e Benzo (ghi) perileno	143

Tabela 19 –	Análise <i>whole oil</i> no tempo zero, para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas, usados nos testes de intemperismo do petróleo. IPC ₁ , segundo Tissot; Welte (1982). IPC ₂ , segundo Peters; Walters; Moldowan (2005)	146
Tabela 20 –	Cromatogramas de massas dos biomarcadores na fração dos hidrocarbonetos saturados (m/z191 e m/z217), no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo.....	151
Tabela 21 –	Avaliação da depleção dos alcanos n-C ₈ a n-C ₄₀ e os isoprenoides Pristano e Fitano, durante os testes de intemperismo do petróleo. P: Pristano; F: Fitano; FI: Fator Intempérico; II: Índice Intempérico	180
Tabela 22 –	Diagramas de estrela, ou <i>fingerprint</i> , para o petróleo das Bacias de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo	214
Tabela 23 –	Análise multivariada para os petróleos intemperizados das Bacias de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo	220
Tabela 24 –	Condições cromatográficas da análise de HPA, nas amostras de água, dos testes de intemperismo do petróleo.....	240
Tabela 25 –	Condições cromatográficas e LDQ da análise de HTP e UCM, nas amostras de água, dos testes de intemperismo do petróleo	240
Tabela 26 –	Condições cromatográficas da análise de biomarcadores em fração de hidrocarbonetos saturados, nas amostras dos testes de intemperismo do petróleo	241
Tabela 27 –	Terpanos e esteranos monitorados na análise dos biomarcadores presentes na fração de hidrocarbonetos saturados, para as amostras dos testes de intemperismo do petróleo. (Listados na ordem de eluição para cada ion massa)	242
Tabela 28 –	Estatística descritiva para os parâmetros físico-químicos determinados <i>in situ</i> , dos testes de intemperismo do petróleo. Inclui todas as unidades de simulação e as médias, para cada experimento. Ferramenta: <i>Excel</i> 2013	250
Tabela 29 –	Fórmulas de aplicação na geoquímica do petróleo e ambiental, inclui a descrição matemática e o significado geoquímico	252
Tabela 30 –	Valores paramétricos, no tempo zero, para amostras usadas nos testes de intemperismo do petróleo.....	260
Tabela 31 –	Valores paramétricos e índices geoquímicos, para amostras de óleo cru nos testes de intemperismo do petróleo da Bacia de Campos	261
Tabela 32 –	Valores paramétricos e índices geoquímicos, para amostras de óleo cru nos testes de intemperismo do petróleo da Bacia Potiguar	262
Tabela 33 –	Valores paramétricos e índices geoquímicos, para amostras de óleo cru nos testes de intemperismo do petróleo da Bacia do Recôncavo	263
Tabela 34 –	Valores paramétricos e índices geoquímicos, para amostras de óleo cru nos testes de intemperismo do petróleo da Bacia de Santos	264
Tabela 35 –	Valores paramétricos e índices geoquímicos, para amostras de óleo cru nos testes de intemperismo do petróleo da Bacia de Sergipe - Alagoas.....	265
Tabela 36 –	Matriz de correlação dos parâmetros e índices intempéricos do petróleo da Bacia de Campos	266
Tabela 37 –	Matriz de correlação dos parâmetros e índices intempéricos do petróleo da Bacia Potiguar	267
Tabela 38 –	Matriz de correlação dos parâmetros e índices intempéricos do petróleo da Bacia do Recôncavo	268
Tabela 39 –	Matriz de correlação dos parâmetros e índices intempéricos do petróleo da Bacia de Santos	269
Tabela 40 –	Matriz de correlação dos parâmetros e índices intempéricos do petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas	

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Percentual de perda: avalia o intemperismo de um determinado biomarcador ou composto do petróleo em relação ao H30	75
Equação 2 – Percentual de depleção: avalia a depleção ou intemperismo de um determinado biomarcador em relação ao H30	75
Equação 3 – Percentual de esteranos: avalia as proporções dos C ₂₇ , C ₂₈ e C ₂₉ -esteranos	76
Equação 4 – Índice Ts/Tm: avalia o nível de degradação ou intemperismo.....	76
Equação 5 – Índice estereoisomeria esteranos: determina os níveis de degradação ou intemperização	76
Equação 6 – Fator intempérico: calcula o fator de intemperismo com base nos alcanos normais	76
Equação 7 – Índice preferencial de Carbonos (IPC): (a) segundo Tissot e Welte (1982) e; (b) segundo Peters e colaboradores (2005).....	76
Equação 8 – Normalização da substância A em relação ao H30 (H), no tempo t. k e o coeficiente de biodegradação.....	78
Equação 9 – Índice de depleção total (IDT), para os alcanos n-C ₈ a n-C ₄₀ e para os isoprenoides Pristano e Fitano, durante os testes de intemperismo do petróleo	177
Equação 10 – Índice de depleção (ID), para os alcanos n-C ₈ /n-C ₁₆ (a), n-C ₁₉ /n-C ₄₀ (b) e os isoprenoides Pristano e Fitano, durante os testes de intemperismo do petróleo	178

SUMÁRIO

RESUMO	9
1	INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS 23
1.1	INTRODUÇÃO 24
1.2	RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA 27
1.3	OBJETIVO GERAL 28
1.4	OBJETIVOS ESPECÍFICOS 28
2	CONTEXTO GEOLÓGICO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO 29
2.1	SELEÇÃO DE AMOSTRAS 30
2.2	BACIAS SEDIMENTARES 31
2.3	SEÇÕES GEOLÓGICAS E CARTAS ESTRATIGRÁFICAS 34
2.3.1	Bacia de Campos 34
2.3.2	Bacia Potiguar 37
2.3.3	Bacia do Recôncavo 40
2.3.4	Bacia de Santos 43
2.3.5	Bacia de Sergipe-Alagoas 46
3	ESTADO DA ARTE 50
3.1	VAZAMENTOS DE ÓLEO CRU E/OU DERIVADOS NO MUNDO 51
3.2	PROCESSOS INTEMPÉRICOS DO PETRÓLEO 56
3.3	COMPONENTES E FRAÇÕES DO PETRÓLEO 60
3.4	BIOMARCADORES DO PETRÓLEO 64
3.5	INTEMPERISMO DE BIOMARCADORES E COMPOSTOS DO PETRÓLEO 67
3.6	ANÁLISE DE ALCANOS E BIOMARCADORES DO PETRÓLEO 72
3.7	PARÂMETROS GEOQUÍMICOS 74
3.8	CONSERVAÇÃO DO H30 DURANTE O PROCESSO INTEMPÉRICO DO PETRÓLEO – PADRÃO INTERNO DE DEGRADAÇÃO 77
4	MATERIAIS E MÉTODOS 79
4.1	MATERIAIS E REAGENTES 80
4.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL 81
4.2.1	Desenho dos experimentos 81
4.2.2	Desenho amostral 83
4.2.3	Montagem dos experimentos 85
4.3	AMOSTRAGEM 87
4.4	TÉCNICAS ANALÍTICAS 89
4.4.1	Análise da matriz água do mar 89
4.4.2	Análise do petróleo original e intemperizado 90
4.5	PROTOCOLO DE RÉPLICAS 95
4.6	TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS 95
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES 97
5.1	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA <i>IN SITU</i> 98
5.1.1	Testes no petróleo da Bacia de Campos 98
5.1.2	Testes no petróleo da Bacia Potiguar 99
5.1.3	Testes no petróleo da Bacia do Recôncavo 100
5.1.4	Testes no petróleo da Bacia de Santos 101
5.1.5	Testes no petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas 102
5.1.6	Branco 103
5.2	COMPORTAMENTO DA MANCHA DE PETRÓLEO 108

5.2.1	Manchas nas unidades de simulação, provenientes do petróleo da Bacia de Campos	108
5.2.2	Manchas nas unidades de simulação, provenientes do petróleo da Bacia Potiguar	111
5.2.3	Manchas nas unidades de simulação, provenientes do petróleo da Bacia do Recôncavo	114
5.2.4	Manchas nas unidades de simulação, provenientes do petróleo da Bacia de Santos..	117
5.2.5	Manchas nas unidades de simulação, provenientes do petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas.....	120
5.3	MATRIZ ÁGUA.....	123
5.3.1	Extração líquido / líquido: obtenção do extrato orgânico da água solúvel em diclorometano - EOAD	123
5.3.2	HPA na fração água	128
5.3.3	HTP e UCM na fração água	134
5.4	MATRIZ PETRÓLEO	141
5.4.1	Caracterização óleo cru para o tempo zero	141
5.5	CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO INTEMPERIZADO	160
5.5.1	Caracterização do petróleo intemperizado da Bacia de Campos.....	160
5.5.2	Caracterização do petróleo intemperizado da Bacia Potiguar.....	164
5.5.3	Caracterização do petróleo intemperizado da Bacia do Recôncavo	168
5.5.4	Caracterização do petróleo intemperizado da Bacia de Santos	171
5.5.5	Caracterização do petróleo intemperizado da Bacia de Sergipe - Alagoas	174
5.6	AVALIAÇÃO DO INTEMPERISMO.....	177
5.6.1	Depleção de alcanos e isoprenoides	177
5.6.2	Intemperismo biomarcadores saturados	184
5.6.3	Processos intempéricos do petróleo	212
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	225
7	REFERÊNCIAS.....	229
8	ANEXOS	239
ANEXO 1:	CONDIÇÕES METODOLÓGICAS	240
ANEXO 2:	BIOMARCADORES SATURADOS: TERPANOS E ESTERANOS.....	242
ANEXO 3:	ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	250
ANEXO 4:	NOMENCLATURA E ESTEREOISOMERIA DOS BIOMARCADORES SATURADOS.....	251
ANEXO 5:	FÓRMULAS DE APLICAÇÃO GEOQUÍMICA E AMBIENTAL	252
ANEXO 6:	PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NAS AMOSTRAS DE ÓLEO CRU NO TEMPO ZERO.....	260
ANEXO 7:	PARÂMETROS / ÍNDICES GEOQUÍMICOS DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO INTEMPERIZADAS	261
ANEXO 8:	MATRIZ E FATORES DE CORRELAÇÃO PARA OS PARÂMETROS DOS DE INTEMPERIZAÇÃO DOS ÓLEOS CRUS	266
ANEXO 9:	ARTIGOS E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS PRODUZIDOS NO ÂMBITO DO PRESENTE TRABALHO.....	271

1.1 INTRODUÇÃO

Seja como fonte de energia ou como matéria prima para a obtenção de milhares de substâncias e produtos de uso cotidiano, o petróleo é o recurso natural não renovável mais utilizado pelo homem em muitas atividades industriais, dentre as quais inclui a elaboração de medicamentos até o cotidiano uso como combustível. Infelizmente, o uso do petróleo também tem decorrências inaceitáveis para a humanidade e, em especial, para a natureza e o ambiente, quando o seu processo de exploração, produção, transporte ou refino é interrompido por algum evento de segurança. Há registros de muitos incidentes de vazamentos de petróleo e seus derivados em várias regiões do mundo (ITOPF, 2015; NOAA, 2015; WEIS, 2014; CETMAR, BRAVO-LINARES et al., 2012; 2011; FINGAS, 2011; BRITO, 2008; WANG et al., 1999), sendo recentemente, o de mais ampla divulgação no Brasil, o acontecido no Campo Petrolífero do Frade no Rio de Janeiro, na Bacia de Campos, com um vazamento estimado em 71 toneladas/dia (ITOPF, 2015; NOAA, 2015).

Devido aos impactos do petróleo nos ambientes, se faz imperativa a atenuação natural que é o principal processo de remediação das áreas impactadas, pois ela não insere ao ambiente, substâncias que possam gerar prováveis efeitos nocivos para o ecossistema atingido (AL-MAJED et al., 2012; BRAVO-LINARES et al., 2012; NORDVIK, 1995). Existem muitos estudos com relação aos mecanismos implícitos na degradação do petróleo, e é bem sabido que cada tipo de óleo apresenta propriedades únicas no seu processo de degradação, não só associados a suas características físico-químicas, mas também, altamente influenciados pelos fatores bio-geo-físico-químicos da área ou da região abrangida (RAY; TARR, 2015; ZHANG et al., 2015; WEIS, 2014; FINGAS, 2011; YIM et al., 2011; BRITTO, 2008; CHRISTENSEN e GIORGIO, 2007; REVILL et al., 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; WANG et al., 1999; NORDVIK, 1995; PRICE, 1995).

Os estudos do tempo de residência, do intemperismo e das rotas de degradação de um determinado tipo de petróleo, são de grande relevância, uma vez que irão gerar informações importantes no que se refere aos processos tecnológicos de remediação, em casos de vazamentos (AGARWAL; LIU, 2015; ZHANG et al., 2015; AL-

MAJED et al., 2012; BRAVO-LINARES et al., 2012; FINGAS, 2011; MÁRQUEZ, 2011; GALLEGO et al., 2010; BRITO et al., 2009; BRITO, 2008; SOUZA; TRIGUIS, 2005; DOUGLAS et al., 2002; NORDVIK, 1995).

Em relação à geoquímica de exploração do petróleo, os processos geológicos e intempéricos promovem modificações físico-químicas que determinam a sua composição (PRINCE; CLARK, 2004). De acordo com Tissot e Welte (1982) e Peters e colaboradores (2005), o intemperismo começa a atuar no ambiente deposicional, durante o soterramento, influenciando na qualidade do querogênio. Esses mesmos autores destacam que esse processo também favorece a “oxidação” do chamado querogênio residual (tipo inertinita), que é factível que seja fonte de gás termogênico. Já nos reservatórios, os processos intempéricos (especificamente a biodegradação e os processos de lavagem por dissolução), são responsáveis pela perda de componentes leves de um óleo, facilitando assim o enriquecimento das frações pesadas do mesmo (fracionamento molecular) (THOMPSON, 1987). Isso faz com que o óleo cru se torne viscoso e pesado, implicando na sua difícil extração industrial (PRINCE; CLARK, 2004).

A ferramenta geoquímica mais apropriada para o estudo e avaliação dos processos intempéricos do óleo cru se baseia no entendimento dos biomarcadores do petróleo. Esses compostos, devido às suas características, permitem elucidar com grande precisão, os mecanismos, rotas químicas e os tempos de degradação, oxidação ou transformação de um determinado petróleo, submetido a condições intempéricas específicas (ZHANG et al., 2015; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BAYONA et al., 2003).

Estudos prévios têm encontrado comportamentos semelhantes da deterioração, degradação ou intemperismo dos biomarcadores do petróleo (AGARWAL; LIU, 2015; BRITTO, 2008; BENNETT et al., 2006; MOURA et al., 2006; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; SOUZA, 2003; DOUGLAS et al., 2002; PHILP; ALLEN and KUDER; 2002). É assim que certos compostos de um óleo cru são alterados com maior facilidade (MILLS et al., 2004; VENOSA et al., 1997; PRINCE et al., 1994), já outros têm vários estágios de transformação. Embasado nesses conhecimentos geoquímicos, surge a necessidade de avaliar o intemperismo de vários petróleos submetidos em condições regionais costeiras.

Do escopo anterior deriva-se o objetivo da presente pesquisa, enfocada no estudo dos petróleos das Bacias de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe-Alagoas. O interesse é avaliar o intemperismo desses óleos crus, simulando em condições laboratoriais (mesocosmos), vazamentos em ambientes marinhos.

O presente documento está constituído por sete capítulos, nos quais se inseriram os seguintes tópicos:

O primeiro capítulo é a introdução e também expressa a justificativa da pesquisa e os objetivos propostos para dar cumprimento às metas previstas no projeto;

No segundo capítulo se expõe a contextualização geológica básica das Bacias sedimentares de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe-Alagoas;

O terceiro capítulo contém uma breve revisão bibliográfica a respeito de vazamentos, impactos, processos intempéricos e geoquímica, relacionados com a degradação do óleo cru e seus derivados, tanto em ambientes marinhos como lacustres. Também inclui tópicos conexos com os principais grupos de compostos que constituem o petróleo, suas características físicas, geoquímicas, além das metodologias analíticas e estatísticas usadas na sua avaliação e interpretação, no âmbito da geoquímica ambiental e do petróleo;

O quarto capítulo descreve a metodologia analítica requerida nas análises das amostras geradas durante a pesquisa;

O quinto capítulo mostra os resultados obtidos durante a pesquisa e sua interpretação geoquímica;

O sexto capítulo apresenta as conclusões e sugestões decorrentes do presente trabalho;

As referências são listadas no capítulo sete;

No anexo estão contidos os artigos científicos publicados e para submissão em futuras publicações científicas, além de outras informações pertinentes e necessárias para o entendimento e complementação desta pesquisa.

1.2 RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

O estudo dos biomarcadores do petróleo vem contribuindo com o conhecimento da sua genética geoquímica, fornecendo, assim, informações prioritárias para o setor industrial e para os estudos ambientais.

A ferramenta principal usada na descrição de um combustível fóssil como o petróleo, são os biomarcadores, os quais fornecem conhecimento, tais como *input* de matéria orgânica, ambiente deposicional, idade, paleotemperatura, maturidade, degradação, dentre outros dados igualmente relevantes.

Os resultados obtidos a partir do estudo e análise de biomarcadores são usados para determinar as correlações tipo petróleo/petróleo, óleo/rocha geradora, rocha geradora/rocha geradora. Além disso, são úteis para estudos de impacto ambiental, no que se refere aos mecanismos intempéricos de um vazamento e na geração de ferramentas tecnológicas de remediação das áreas impactadas, tais como protocolos de biorremediação, fitorremediação ou remediação, embasados no conhecimento da geoquímica dos biomarcadores do petróleo e suas alterações atingidas por processos intempéricos.

Esta pesquisa visa reforçar os conhecimentos da geoquímica de biomarcadores do petróleo, no âmbito acadêmico, científico e tecnológico, especialmente, no que se refere aos petróleos produzidos nas Bacias de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe-Alagoas. Além disso, se propõe avaliar equações para o monitoramento da depleção dos alcanos, em função dos isoprenoides pristano e fitano, fórmula ou índice não proposta anteriormente na literatura científica da geoquímica ambiental e do petróleo.

É possível ainda ressaltar as prováveis contribuições obtidas com este trabalho, no que diz respeito aos estudos intempéricos do petróleo em ambientes marinhos, permitindo o embasamento de futuros trabalhos que venham a ser desenvolvidos sobre o tema, especialmente no contexto da remediação de águas costeiras afetadas por atividades petrolíferas.

1.3 OBJETIVO GERAL

Investigar mediante simulação de derrames em mesocosmos a degradação de petróleos brasileiros, avaliando os processos intempéricos dos alcanos, terpanos, esteranos e dos HPAs, presentes nos petróleos das Bacias de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe-Alagoas.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar geoquimicamente as amostras de petróleos das Bacias de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe-Alagoas, a serem usadas nos estudos de intemperismo;
- ✓ Desenvolver as unidades de simulações e o protocolo de amostragem nos mesocosmos a serem usados nos estudos de intemperismo;
- ✓ Monitorar o intemperismo de diferentes tipos de petróleos nas unidades de simulações, mediante análises geoquímicas;
- ✓ Realizar interpretação integrada dos processos intempéricos dos petróleos intemperizados;
- ✓ Propor e avaliar índices de depleção de alcanos, em função da abundância molecular dos isoprenoides, pristano e fitano;
- ✓ Confeccionar artigos científicos para serem publicados em periódicos especializados nacionais e/ou internacionais.

2.1 SELEÇÃO DE AMOSTRAS

No conteúdo da presente pesquisa, é importante conhecer a geologia, a geoquímica e conseqüentemente a gênese dos óleos crus a serem estudados. Essas informações permitirão compreender as mudanças geoquímicas que poderão ser apresentadas pela ação dos processos intempéricos aos que serão submetidos os petróleos. As informações geoquímicas para as amostras de petróleo usadas na pesquisa, serão detalhadas na seção 5.4.1.

Os óleos crus foram cedidos pela Petrobras e pelo Projeto Campo-Escola, Convênio entre a UFBA e a ANP. As amostras de petróleo estudadas, pertencem às Bacias petrolíferas de: Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas, as quais são geneticamente diferentes, devido às suas origens geológicas e geoquímicas. Os óleos crus foram acondicionados em garrafas de vidro âmbar e ao chegarem na UFBA essas garrafas foram preservadas sob temperatura de -4º C. A descrição geológica e geoquímica das amostras é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição geral das amostras de óleo cru analisadas nos experimentos de intemperismo do petróleo (detalhamento da geoquímica das amostras, na seção 5.4.1 do presente documento)

BACIA	POÇO	FORMAÇÕES (G - R)	TIPO DE BACIA	DESCRIÇÃO GEOQUÍMICA
Campos	7-RO-105HP-RJS	Coqueiros - Carapebus	<i>Offshore</i>	Petróleo já se encontra biodegradado no reservatório. Campo Roncador. Origem: petróleo originado por rocha geradora lacustre (Coqueiros) de água salgada do Eozóico do Andar Jiquiá. Reservatório: Formação Carapebus (arenito de idade Oligoceno).
Potiguar	---	Pendência / CPT - Açú	<i>Offshore, onshore</i>	Origem: Lacustre de água doce + marinho evaporítico
Recôncavo	---	Candeias - Grupo Ilhas	<i>Onshore</i>	Origem: Rocha geradora lacustre de água doce do Eozóico (Formação Candeias) - Andar Rio da Serra. Reservatório: Arenitos fluviais do Grupo Ilhas de idade entre o Eozóico e Neozóico;
Santos	9-LL-12D-RJS	Piçarras - Itapema	<i>Offshore</i>	Petróleo não biodegradado do Pré-Sal da Bacia de Santos. Origem: rocha geradora lacustre de água salgada do Eozóico (Andar Piçarras). Reservatório: Formação Itapema (microbialito-estromatólito) Eozóico.
Sergipe - Alagoas	3-SES-164	Cotinguiba / Riachuelo - Calumbi	<i>Offshore, onshore</i>	Petróleo não biodegradado da Bacia de Sergipe. Origem: Rocha geradora marinha siliciclástica da Formação Cotinguiba/Riachuelo do Neozóico (Cenomaniano-Turoniano). Reservatório: Turbidito da Formação Calumbi (Neozóico).

Fonte: A autora, BIZZI et al. (2003); FIGUEIREDO (1985). Legenda: G: Geradora; R: Reservatório

2.2 BACIAS SEDIMENTARES

O Brasil conta com vinte e cinco bacias sedimentares, das quais dezessete são *offshore* (no mar ou submersas) e têm uma área de 1.550.000,00 Km² (até a lâmina d'água de 3.000 m). As restantes são *onshore* (no continente ou emersas), correspondentes a uma extensão de 4.500.000,00 Km² (ANP, 2015). Na sua maioria, as bacias sedimentares brasileiras foram formadas no paleozóico e no mesozóico, como está representado no mapa da Figura 1 (ANP, 2015; BIZZI et al., 2003; FIGUEIREDO, 1985). No presente trabalho merecem destaque as Bacias petrolíferas de: Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas.

Figura 1 – Bacias sedimentares brasileiras (as bacias objeto de estudo na presente pesquisa, estão sublinhadas em cor marrom (—))



Fonte: Adaptado de: ANP (2015); Bizzi et al. (2003); Figueiredo (1985).

As bacias sedimentares correspondentes aos óleos crus estudados nesta pesquisa são do Mesozóico: Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas; e, segundo Szatmari e Porto (1982), estão classificadas como do tipo III ou V (paleozóicas e aulacógenas) ou seja rifte/*rift* (marginais passivas) (BIZZI et al., 2003, apud GABAGLIA, 1991). Outras características de relevância geológica e tectônica dessas bacias sedimentares são registradas na Tabela 2 (ANP, 2015; BIZZI et al., 2003; *in* GABAGLIA, 1991).

Tabela 2 – Bacias sedimentares das amostras de óleo cru analisadas no presente trabalho, em experimentos de intemperismo do petróleo

BACIA	IDADE	CLASSIFICAÇÃO E ESTILO TECTÔNICO	ÁREA (Km ²)	LIMITE NORTE	LIMITE SUL	ROCHAS PRE-RIFTE	TECTÔNICA RIFTE	SAL - FOLHELHO	VULCANISMO PÓS-RIFTE
Campos	Mesozóico	<i>Rift</i> , evoluindo para marginal passiva	120.000 (emersa e submersa)	Arco de Vitoria	Arco de Cano Frio	Rochas vulcânicas, Sedimentos do EoCretáceo	Alto ângulo Baixa rotação Falhas sintéticas	Intensa, e muito intensa Falhas sintéticas Falhas reversas	Cabo Frio Intrusões vulcânicas
Potiguar		<i>Rift</i> , evoluindo para marginal passiva	21.500 (emerso) 26.500 (submersa)	Plataforma de Baraúnas	Plataforma leste	Rochas do Pré-cambriano	Alto ângulo Alta rotação Falhas sintéticas e antitéticas	Ausente	Diques de diabásico e rochas vulcânicas
Recôncavo		<i>Rift</i> , abortado	11.500 (emersa)	Cráton do São Francisco	Alto de Jacuipe	Sedimentos Paleozóico / Mesozóicos	Alto ângulo Alta rotação Falhas sintéticas	Diápiros de folhelho	Ausente
Santos		<i>Rift</i> , evoluindo para marginal passiva	350.000 (submersa)	Arco de Cabo Frio	Plataforma de Florianópolis	Rochas vulcânicas, Sedimentos EoCretáceo	Alto ângulo Baixa rotação Falhas sintéticas e antitéticas	Muito Intensa Falhas antitéticas Diápiros / muralhas de sal	Cabo Frio Intrusões vulcânicas
Sergipe - Alagoas		<i>Rift</i> , evoluindo para marginal passiva	13.000 (emersa) 40.000 (submersa)	Alto de Maragoji	Alto de Jacuipe	Sedimentos Paleozóico / Mesozóicos	Baixo ângulo Alta rotação Falhas sintéticas	Reduzida a pouco intensa na plataforma	Intrusões vulcânicas Cunhas do SDR

Fonte: Boletim de Geociências – Petrobras (2007); Bizzi et al. (2003), in Gabaglia (1991); Szatmari; Porto (1982).

2.3 SEÇÕES GEOLÓGICAS E CARTAS ESTRATIGRÁFICAS

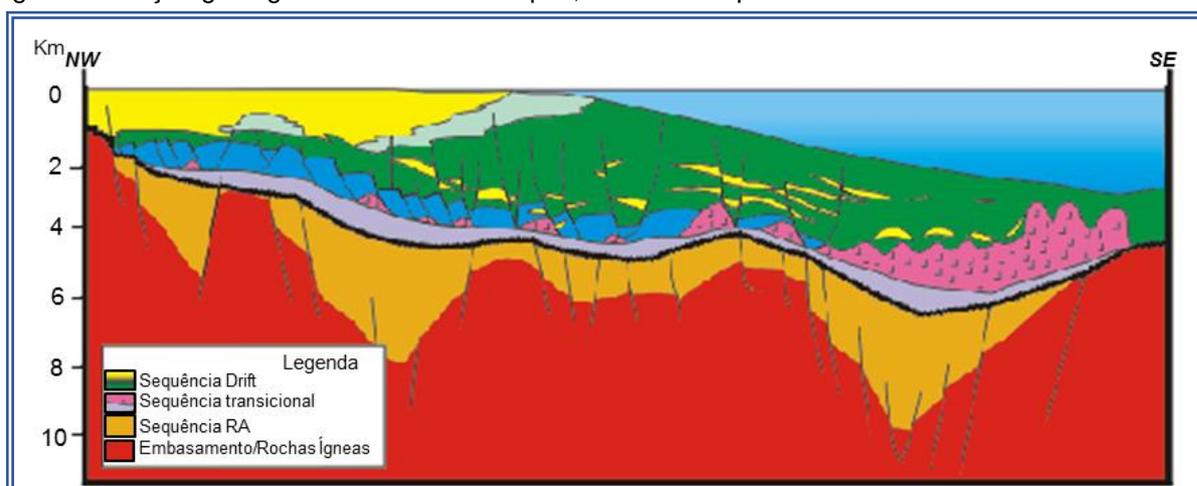
As seções geológicas e as cartas estratigráficas são ferramentas de alta relevância nos estudos da geoquímica do petróleo. Estas permitem compreender os processos de formação e evolução de uma determinada bacia sedimentar, além de proporcionarem informações cronoestratigráficas dos diversos elementos que a compõem, permitindo também estudar se há sincronismo para a formação de um sistema petrolífero.

2.3.1 Bacia de Campos

Localizada no litoral norte do Estado do Rio de Janeiro e a sul do Estado do Espírito Santo, a Bacia de Campos é a mais promissora, com aproximadamente 1600 poços perfurados. Esse fato, de acordo com Wintet e colaboradores (2007), representa próximo de 90% das reservas de combustíveis fósseis do Brasil, antes da descoberta do pré-sal.

Na Figura 2, pode ser observada a seção geológica mostrando a estrutura da Bacia de Campos, na qual se notam as sequências deposicionais e o sistema de falhamento tipo normal característico da bacia. As trapas presentes são do tipo estratigráficas, principalmente.

Figura 2 – Seção geológica da Bacia de Campos, de nordeste para sudeste



Fonte: Winter et al. (2007), apud Rangel et al. (1998).

O embasamento cristalino da Bacia de Campos é caracterizado pelos gnáisses de idade pré-cambriana pertencentes à Província Proterozóica da Ribeira. A Supersequência Rife da bacia foi subdividida em três sequências deposicionais

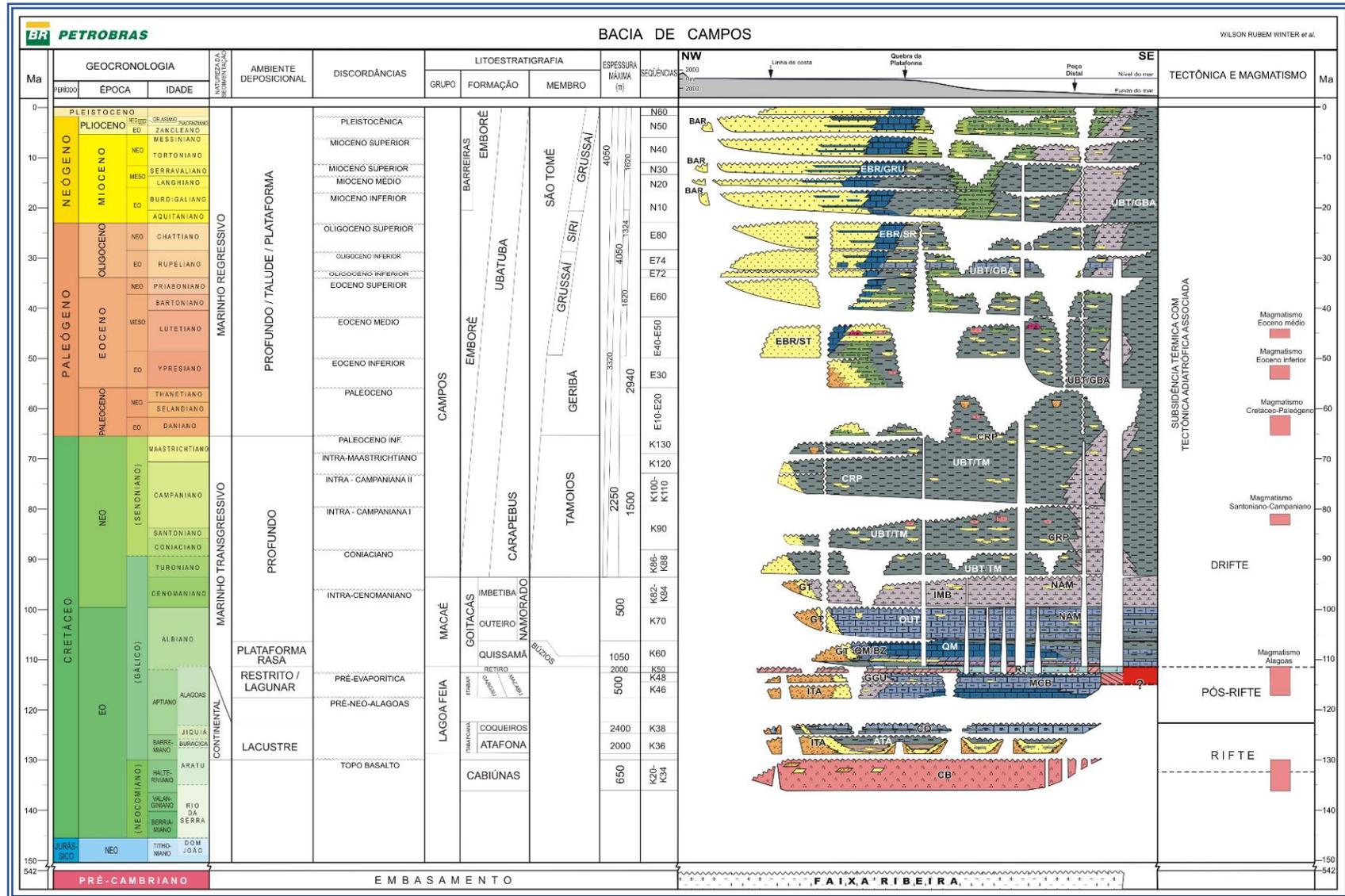
denominadas K20-K34, K36 e K38, com idades Hauteriviano, Barremiano (porção superior do Andar Aratu) e Eoaptiano (Andar Jiquiá). As unidades pertencentes a antiga Formação Lagoa Feia foram elevadas a categoria de formação. Assim, o Grupo Lagoa Feia é atualmente composto pelas formações: Atafona, Coqueiro, Itabapoana, Gargaú, Macabu e Retiro (WINTER et al., 2007).

A Supersequência Pós-Rifte corresponde a seção sedimentar disposta discordantemente sobre a sequência de rochas de origem lacustre que foi depositada em ambiente tectonicamente brando. A base de rochas argilosas (folhelho Alagoas) é rica em sílica, alumínio e ferro, além de estratos originados pelo retrabalhamento de coquinas do Jiquiá. Predominam conglomerados e arenitos nas porções proximais com típico padrão progradacional.

A Supersequência Drifte compreende os sedimentos marinhos depositados sob um regime de subsidência térmica associados a tectonismo adiastrófico. A Figura 3 mostra a carta estratigráfica da Bacia de Campos.

Os petróleos da Bacia Sedimentar de Campos são de predomínio lacustre salgado (que corresponde com o tipo de amostra usada na presente pesquisa). Também há óleos crus de origem lacustre de água doce, marinho siliciclástico e marinho carbonático (ANP, 2015).

Figura 3 – Carta Estratigráfica da Bacia sedimentar de Campos

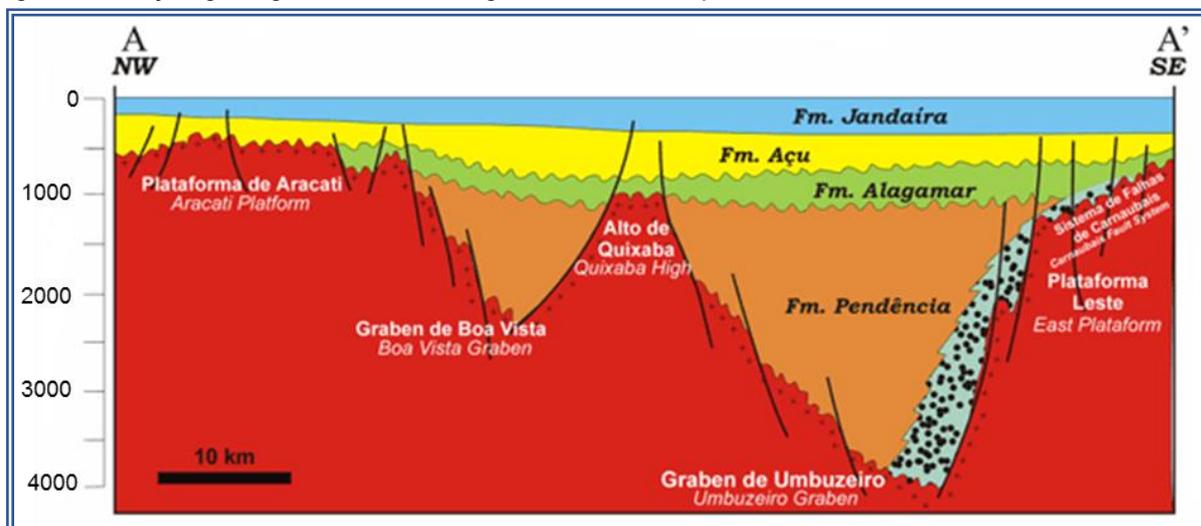


Fonte: Winter et al. (2007).

2.3.2 Bacia Potiguar

O extremo leste da margem equatorial brasileira, corresponde à Bacia Potiguar, abrangendo um segmento emerso de 21.500 Km² (45%) e um área submersa de 26.500 Km² (55%). Na sua maior parte, abrange o Estado do Rio Grande do Norte e, parcialmente, o Estado do Ceará (NETO et al., 2007). A seção geológica da Figura 4 mostra a estrutura da Bacia Potiguar, que é composta por plataformas nos extremos e dois grabens com um alto no meio da bacia. Além disso, as sequências deposicionais e o sistema de falhamento característico da bacia, são tipo normal. As trapas presentes são, principalmente, do tipo estrutural (NETO et al., 2007).

Figura 4 – Seção geológica da Bacia Potiguar, de nordeste para sudoeste

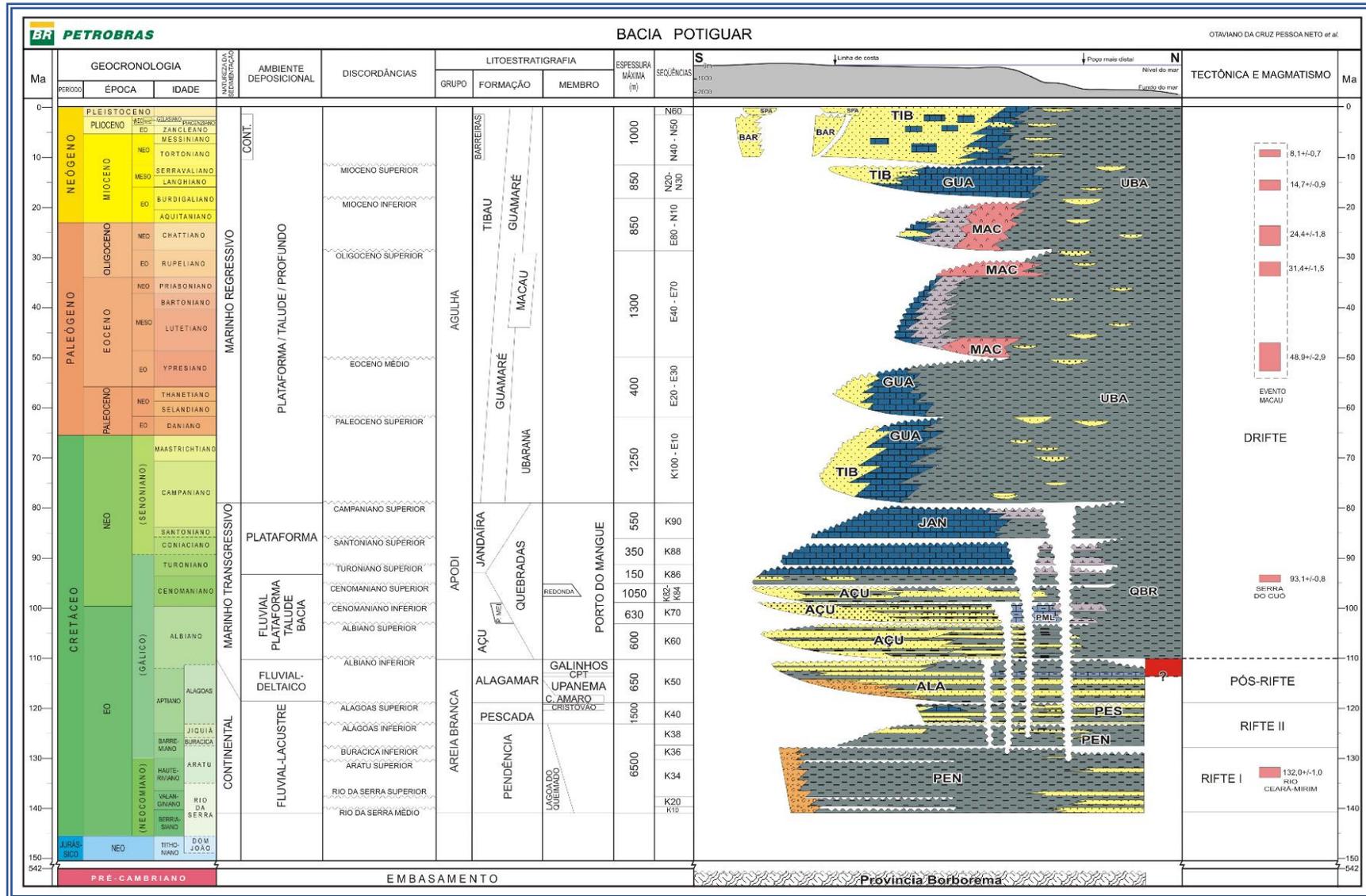


Fonte: Neto et al. (2007).

O registro estratigráfico consta de três supersequências: a) uma supersequência rifte, depositada no Eozóico - Cretáceo e representada pelos depósitos flúvio-deltáicos e lacustres das Formações Pendência e Pescada (Berriasiano/Eo-Aptiano); b) uma Supersequência Pós-Rifte, depositada durante o Andar Alagoas, que é marcada pela deposição de uma sequência flúvio-deltáica, com os primeiros registros de ingressão marinha (Formação Alagamar); c) finalmente, uma Supersequência Drifte, depositada entre o Albiano e o Recente, caracterizada por uma sequência flúvio-marinha transgressiva (Formações Açú, Ponta do Mel, Quebradas, Jandaíra e Ubarana), recoberta por uma sequência clástica e carbonática regressiva (Formações Ubarana, Tibau e Guamaré) (NETO et al., 2007). A Figura 5 mostra a carta estratigráfica da Bacia Potiguar.

Os petróleos da Bacia Sedimentar Potiguar são de origem lacustre doce (tipo da amostra usada na presente pesquisa), lacustre salgado, marinho Evaporítico e marinho siliciclástico (ANP, 2015).

Figura 5 – Carta Estratigráfica da Bacia sedimentar Potiguar



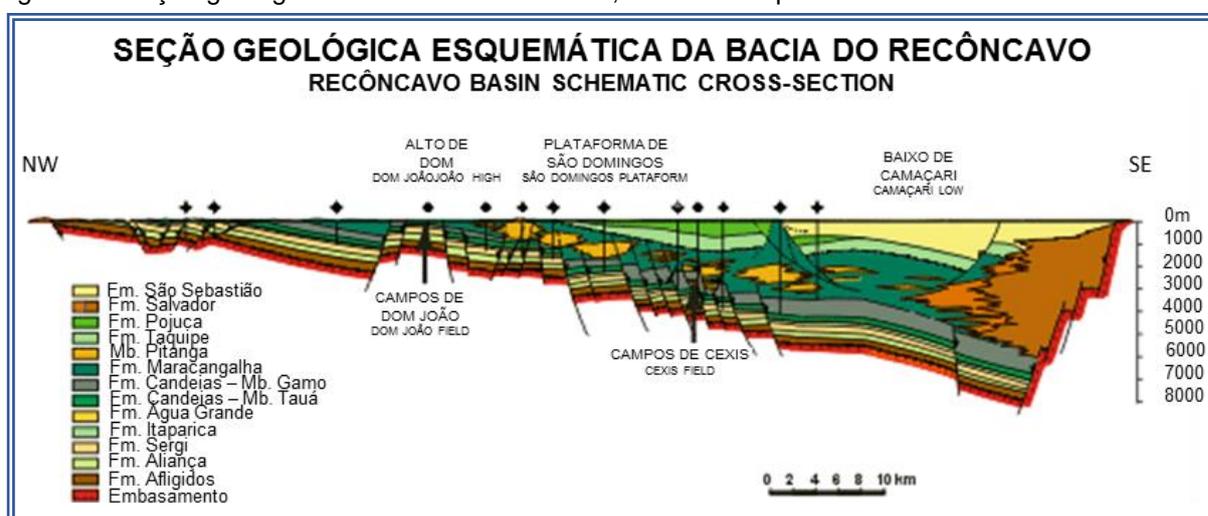
Fonte: Neto et al. (2007).

2.3.3 Bacia do Recôncavo

No nordeste brasileiro, no Estado da Bahia, está localizada a Bacia do Recôncavo, com uma extensão aproximada de 11.500 Km² (SILVA et al., 2007).

A seção geológica da Figura 6 mostra a estrutura da Bacia do Recôncavo na qual se observam as formações que a compõem. A bacia apresenta morfologia em cunha, provavelmente limitada pela forma do Cráton no sentido noroeste, além do sistema de falhamento tipo normal característico da bacia. As trapas presentes podem ser do tipo estrutural e/ou estratigráfica.

Figura 6 – Seção geológica da Bacia do Recôncavo, de nordeste para sudoeste



Fonte: Silva et al. (2007).

O embasamento da bacia é composto predominantemente por gnáisses granulíticos arqueanos pertencentes ao Bloco Serrinha, a oeste-norte; aos cinturões Itabuna-Salvador-Curaçá, a oeste-sudoeste; e Salvador-Esplanada, a leste-nordeste. Ao norte ocorrem ainda rochas metassedimentares de idade neoproterozóica, relacionadas ao Grupo Estância (SILVA et al., 2007).

O registro estratigráfico consta de cinco supersequências:

a) a Supersequência Paleozóica (Sequência Permiana), que é representada pelos membros Pedrão e Cazumba da Formação Afligidos. Esse material foi depositado sob paleoclima árido e em contexto de bacia intracratônica. As associações faciológicas que caracterizam essas unidades ilustram uma tendência geral regressiva, com transição de uma sedimentação marinha rasa, marginal. Possui bacias evaporíticas

isoladas, ambientes de sabkha continental e, por fim, sistemas lacustres (SILVA et al., 2007);

b) a Supersequência Pré-Rifte, que reúne depósitos relacionados ao estágio inicial de flexura da crosta, em resposta aos esforços distensionais que originaram o sistema de riftes do EoCretáceo;

c) a Supersequência Rifte abrange três seções. As discordâncias que as limitam estão bem definidas ao oeste, no segmento flexural da bacia, sujeito naturalmente aos efeitos de variações do nível de base relacionadas à atividade tectônica e/ou controle climático;

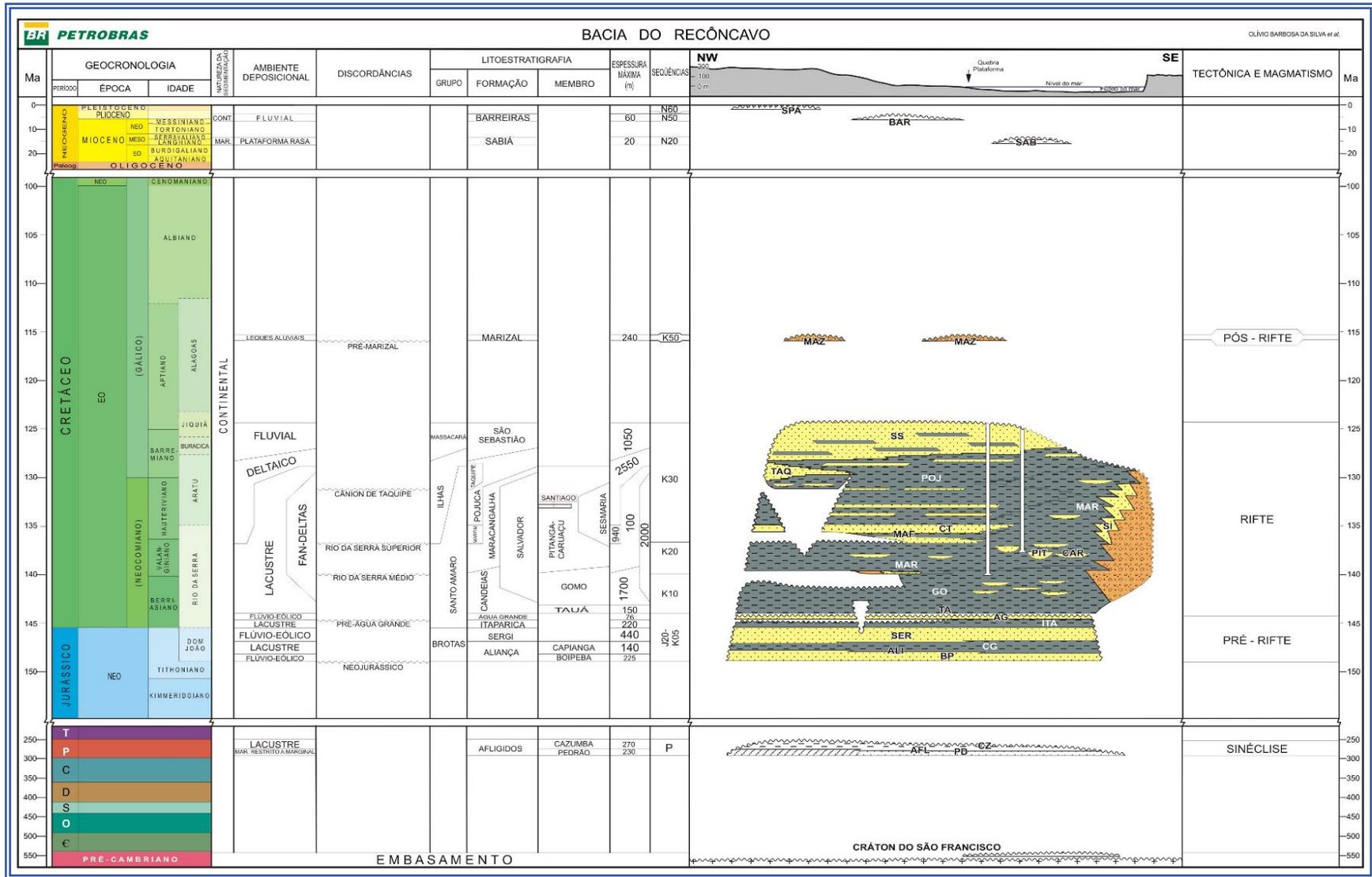
d) a Supersequência Pós-Rifte representada pelos clásticos grossos (conglomerados e arenitos), folhelhos e calcários, pertencentes à Formação Marizal, de idade Neo-Alagoas (Neo-Aptiano);

e) e finalmente as sequências do Neógeno, que ocorrem subordinadamente, estando representadas pela Formação Sabiá (composta por folhelhos cinza esverdeados e por calcários impuros, depositados por uma transgressão marinha de idade miocênica) e pelo Grupo Barreiras.

A Figura 7 mostra a carta estratigráfica da Bacia do Recôncavo.

Os petróleos da Bacia Sedimentar do Recôncavo são de origem lacustre de água doce (ANP, 2015).

Figura 7 – Carta Estratigráfica da Bacia sedimentar do Recôncavo



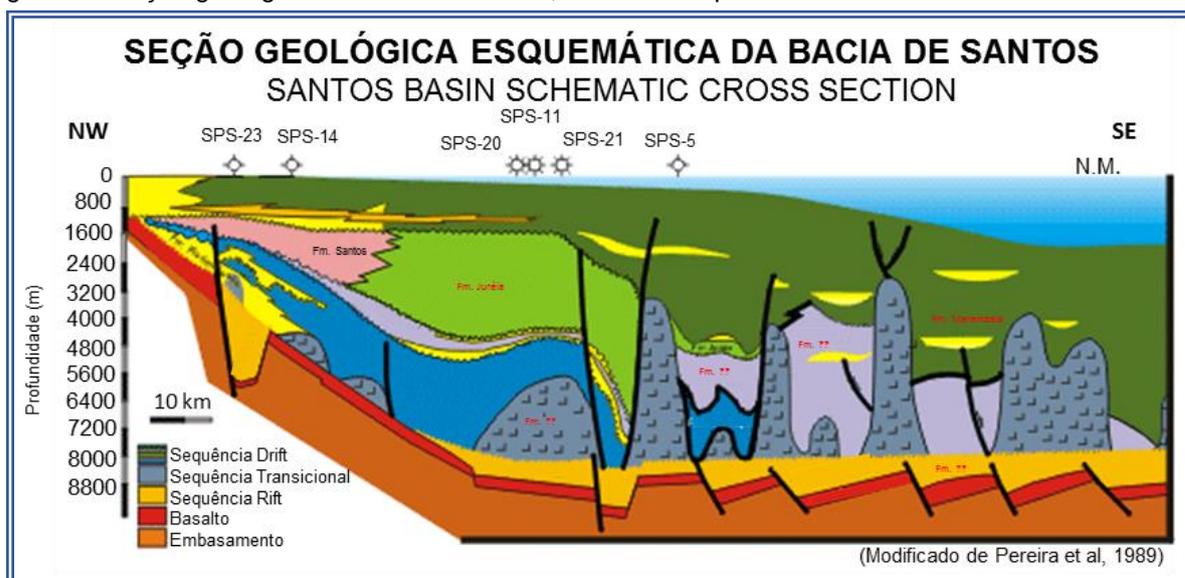
Fonte: Silva et al. (2007).

2.3.4 Bacia de Santos

Localizada entre os paralelos 23° e 28° Sul, a Bacia de Santos abrange os litorais dos Estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina; delimita-se ao norte com a Bacia de Campos pelo Alto de Cabo Frio, e ao sul com a Bacia de Pelotas pela Plataforma de Florianópolis (MOREIRA et al., 2007).

A seção geológica da Figura 8 mostra a estrutura da Bacia de Santos, na qual se observam: uma camada de sal em cinza, um sistema de falhamento normal *rift* e um sistema de falhamento normal Pós-Salino. Além disso, são mostradas ainda as sequências estratigráficas com as formações que as compõem. As trapas presentes nessa bacia podem ser do tipo estratigráfica, nos turbiditos, também associadas às camadas de sal; ou estruturais, associadas aos falhamentos.

Figura 8 – Seção geológica da Bacia de Santos, de nordeste para sudoeste



Fonte: Moreira et al. (2007).

A Bacia de Santos apresenta um embasamento cristalino aflorante na região de São Paulo, o qual é caracterizado por granitos e gnáisses de idade pré-cambriana, pertencentes ao Complexo Costeiro, além de metassedimentos da Faixa Ribeira. A feição *offshore* exhibe sedimentação cretácica (MOREIRA et al., 2007).

O registro estratigráfico consta de três supersequências: rifte, pós-rifte e drifte.

A Supersequência Rife, mostra seu registro sedimentar iniciando-se no Hauteriviano (Rio da Serra e Aratu) e prolonga-se até o início do Aptiano (Jiquiá), sendo

subdividida em três sequências deposicionais denominadas K20-K20-K34, K36 e K38 (MOREIRA et al., 2007).

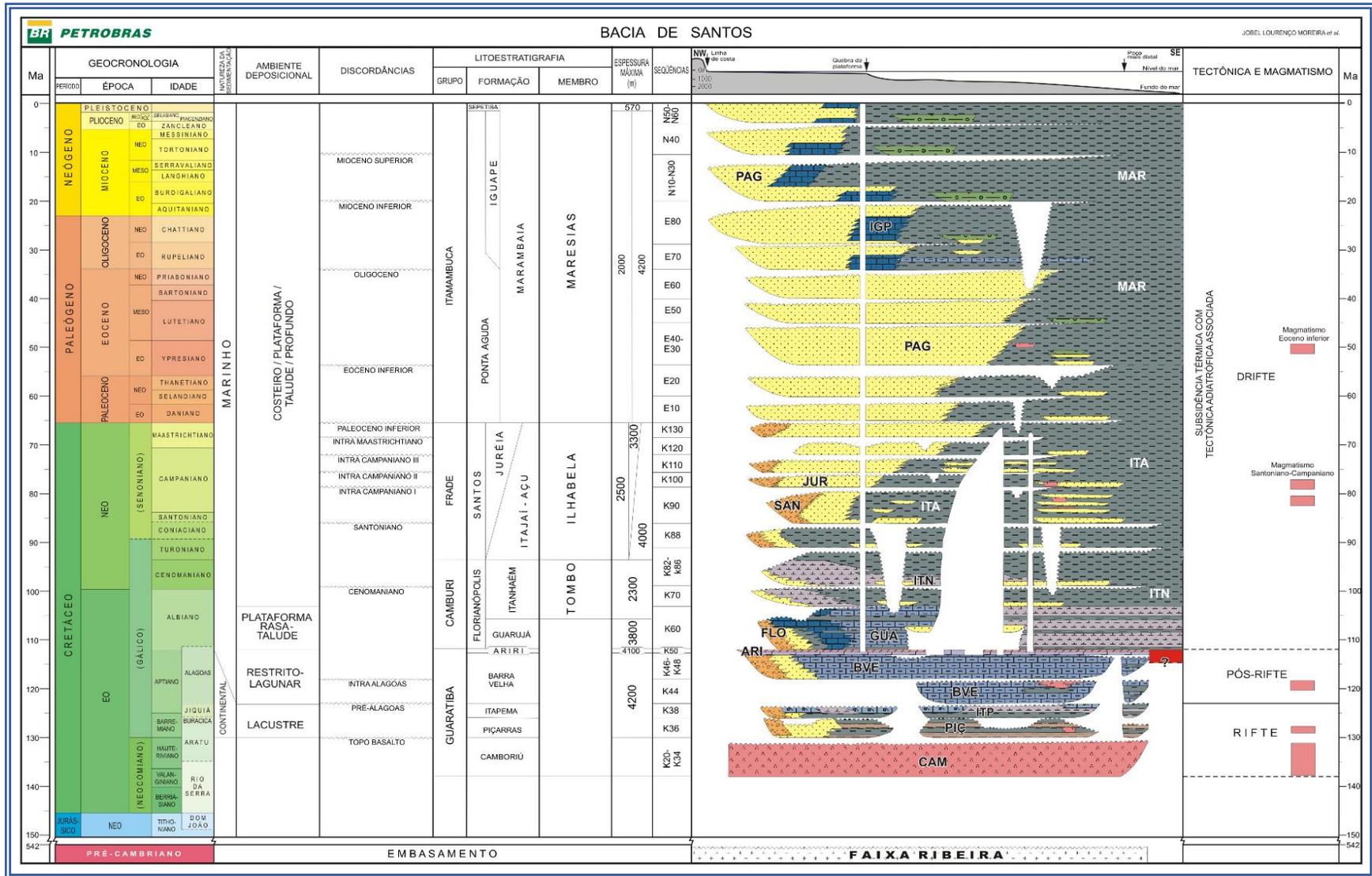
A Supersequência Pós-Rifte apresenta um ambiente deposicional marcado por um contexto transicional, entre continental e marinho raso, com deposição de calcários microbiais, estromatólitos e laminitos nas porções proximais, além de folhelhos nas porções distais (MOREIRA et al., 2007).

A Supersequência Drifte é subdividida em várias sequências deposicionais chamadas de K60, K70, K82-K86, K88, K90, K100, K110, K120, K130, E10, E20, E30-E40, E50, E60, E70, E80, N10-N30, N40 e N50-N60 (MOREIRA et al., 2007).

A Bacia de Santos apresenta eventos magmáticos Pós-Aptianos nos seguintes períodos: Albiano, Santoniano, Maastrichtiano, Paleoceno e Eoceno. As rochas magmáticas extrusivas do Paleoceno e do Eoceno se constituem, principalmente, de estrato-vulcões de formato cônico, que contêm uma sismofácies caótica no seu interior. Esta bacia evidencia três eventos de magmatismo básico Pré-Albianos, datados pelo método Ar/Ar: derrames basálticos provavelmente subaéreos associados ao embasamento econômico (130 Ma); basaltos subaquosos intercalados à seção rifte (121-130 Ma); e na porção inferior do Pós-Rifte (118 Ma). A Figura 9 mostra a carta estratigráfica da Bacia de Santos.

Os petróleos da Bacia Sedimentar de Santos são de origem lacustre salgado (que corresponde a amostra usada na presente pesquisa), marinho siliciclástico e marinho carbonático (ANP, 2015; CHANG et al., 2008).

Figura 9 – Carta Estratigráfica da Bacia sedimentar de Santos

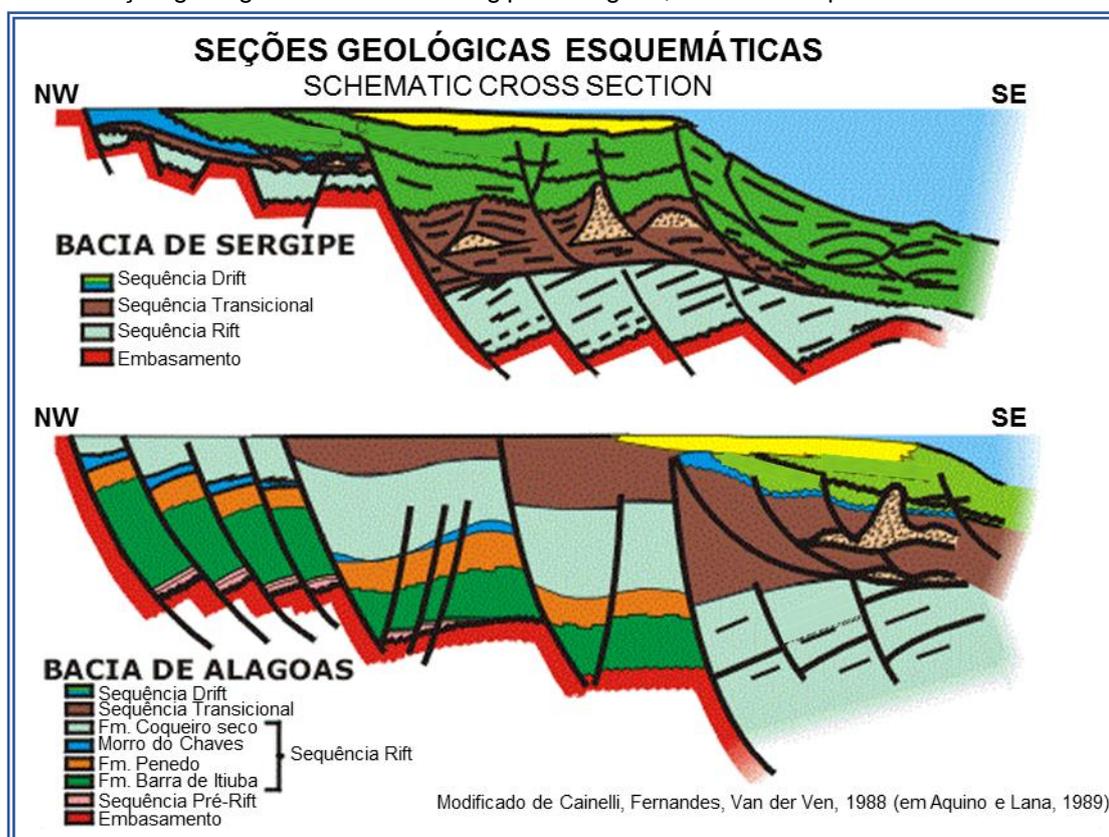


Fonte: Moreira et al. (2007).

2.3.5 Bacia de Sergipe-Alagoas

A Bacia de Sergipe-Alagoas limita-se a nordeste com a Bacia de Pernambuco-Paraíba pelo Alto de Maragogi e a sudoeste com a Bacia de Jacuípe, onde o limite é indiviso. A seção geológica da Figura 10 mostra a estrutura das Sub-bacias de Sergipe e de Alagoas nas quais se observam suas sequências deposicionais com as formações que as compõem. Sistemas de falhamento normal são característicos destas bacias. As trapas podem ser estruturais, associadas às falhas, e estratigráficas, associadas aos turbiditos, ou mistas (NETO et al., 2007).

Figura 10 – Seção geológica da Bacia de Sergipe – Alagoas, de nordeste para sudoeste

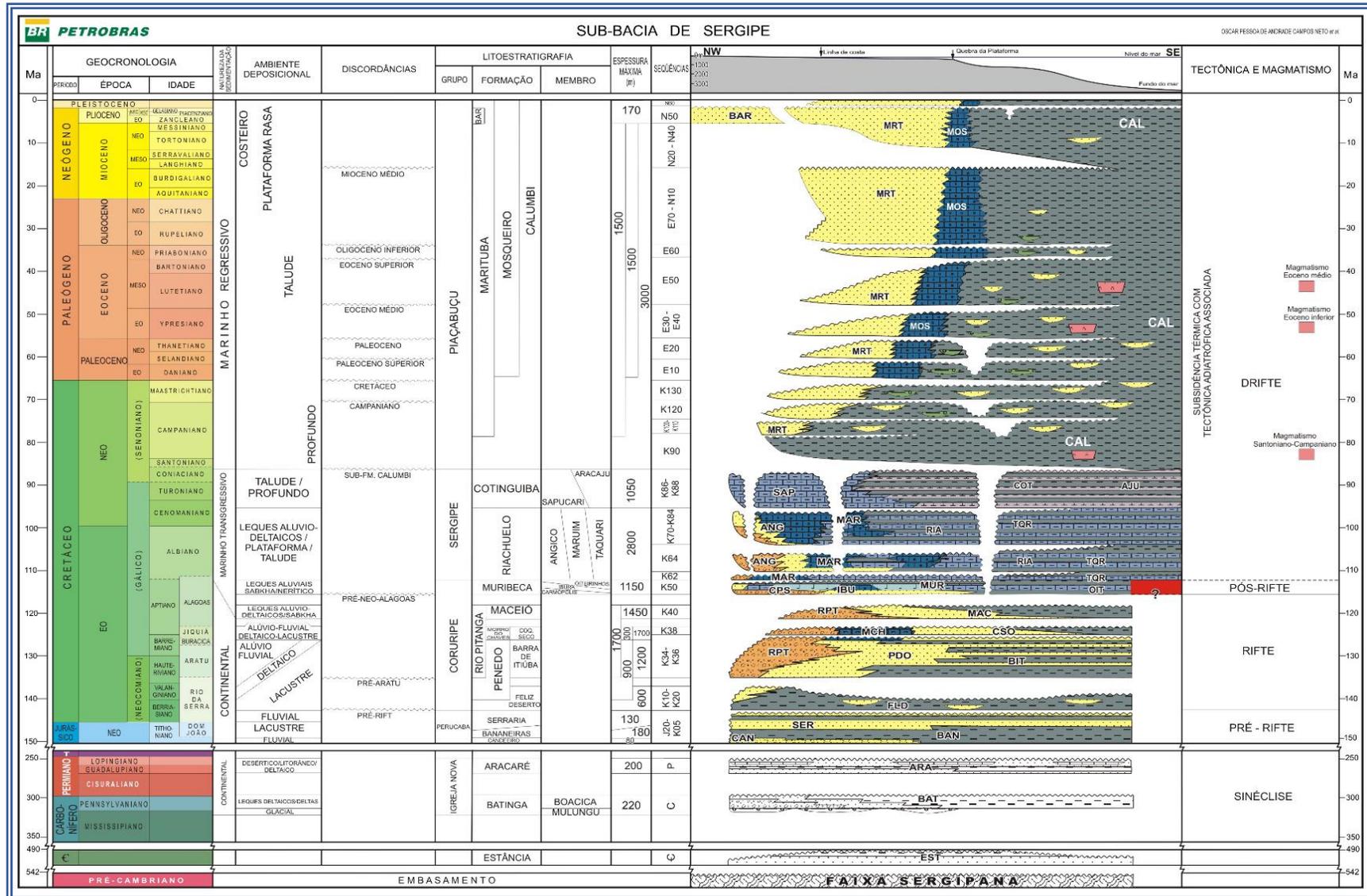


Fonte: Neto et al. (2007).

O embasamento da Sub-bacia de Sergipe (Figura 11) é formado pelas rochas metamórficas proterozóicas de baixo grau dos grupos Miaba e Vaza-Barris, com ocorrência de metassedimentos do Grupo Estância, provavelmente do Cambriano, depositados por sistemas alúvio-fluviais, deltaicos e de marés. A Sub-bacia de Alagoas (Figura 12) mostra um embasamento constituído por rochas graníticas, proterozóicas, do maciço Pernambuco-Alagoas (NETO et al., 2007). Nas Figuras 11 e 12 são apresentadas as cartas estratigráficas da Bacia de Sergipe-Alagoas.

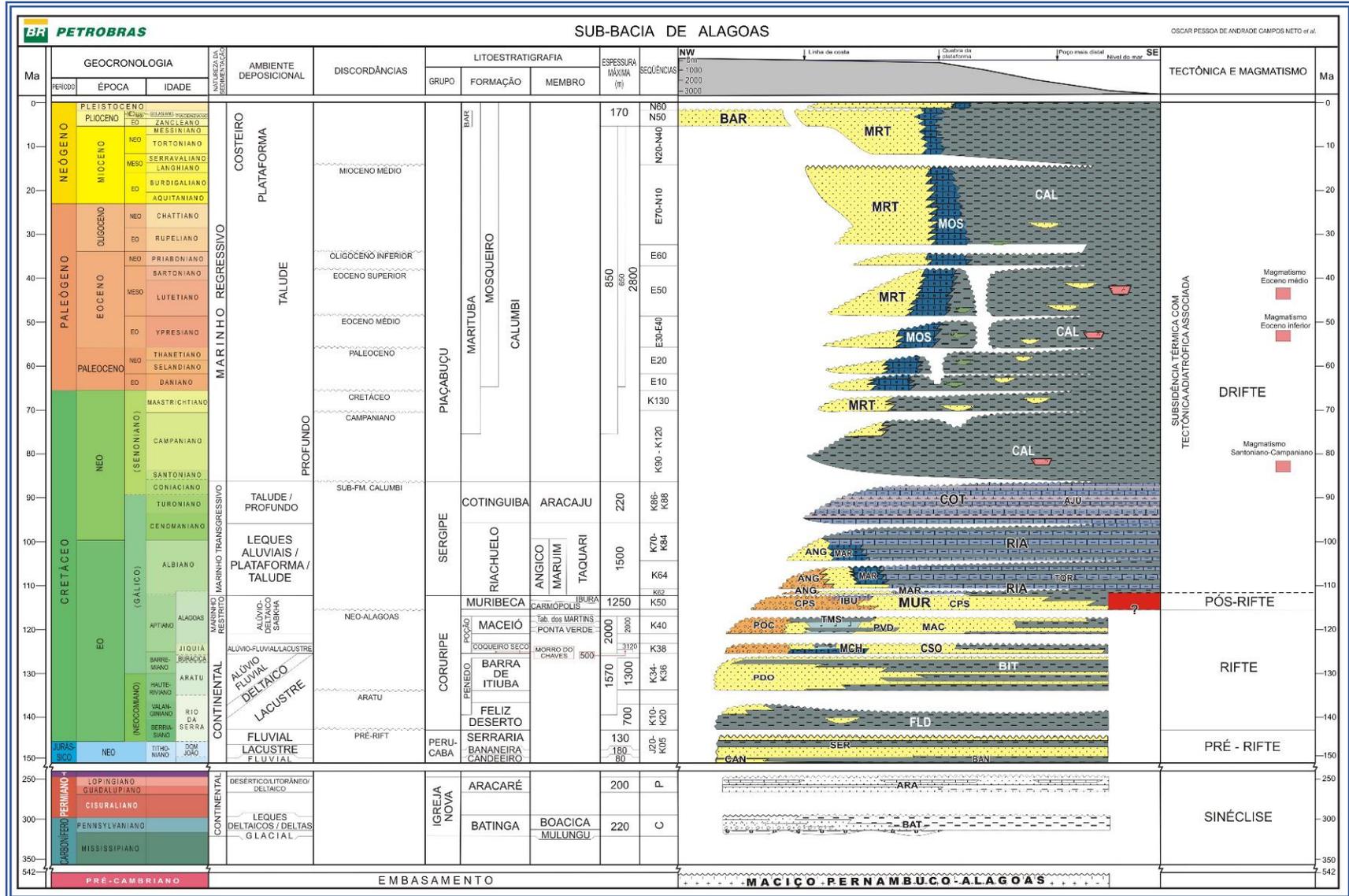
Os petróleos da Bacia Sedimentar de Sergipe – Alagoas, são de origem lacustre de água doce, marinho evaporítico, marinho siliciclástico (que corresponde a amostra usada na presente pesquisa), e marinho carbonático (ANP, 2015).

Figura 11 – Carta Estratigráfica da sub-Bacia sedimentar de Sergipe



Fonte: Neto et al. (2007).

Figura 12 – Carta Estratigráfica da sub-Bacia sedimentar de Alagoas



Fonte: Neto et al. (2007).

Este capítulo tem como objetivo revisar os conhecimentos relacionados à presente pesquisa. Procura-se apresentar as principais produções acadêmicas referentes aos temas abordados na área da geoquímica do petróleo e ambiental. Isso foi feito com a finalidade de dimensionar o que tem sido destacado nas diversas publicações de cientistas brasileiros e internacionais. Assim, procurou-se aplicar os estudos para o desenvolvimento de protocolos, procedimentos e produtos inovadores, relacionando-os aos processos técnicos, científicos e tecnológicos geoquímicos, buscando-se o monitoramento e remediação de áreas costeiras impactadas por petróleo.

As fontes documentais contemplam especificamente: teses de doutorados, publicações em periódicos e anais de congressos/seminários nacionais e internacionais e órgãos internacionais especializados em geoquímica do petróleo e ambiental. Esses materiais bibliográficos abrangem conhecimentos sobre o intemperismo do petróleo em mesocosmos marinhos e suas implicações físico-químicas e biológicas, além das feições geoquímicas associadas com a degradação, alteração, oxidação ou transformação dos biomarcadores do petróleo, diante dos processos intempéricos.

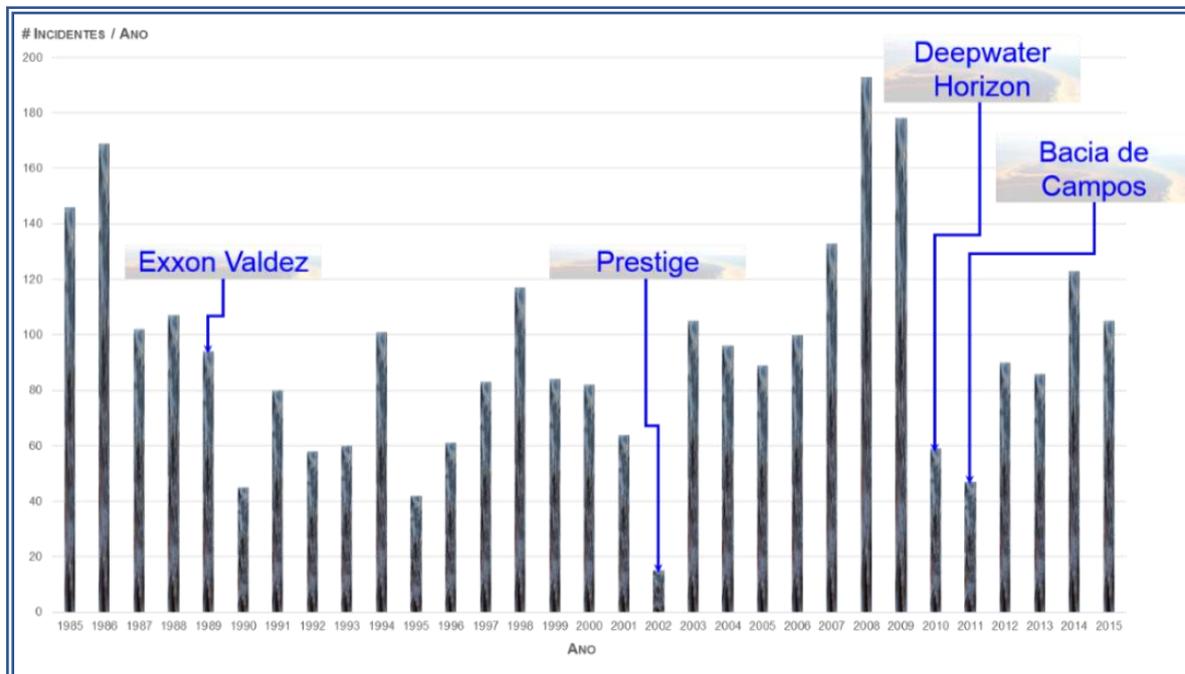
3.1 VAZAMENTOS DE ÓLEO CRU E/OU DERIVADOS NO MUNDO

Nem todos os incidentes relacionados com vazamentos de petróleo e seus derivados são reportados pelos órgãos nacionais e/ou mundiais, responsáveis pelo monitoramento desse tipo de evento. Até o início de 2015, o NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*), o ITOPF (*International Tanker Owners Pollution Federation Limited*) e a USEPA (*US Environmental Protection Agency*), têm reportado nos seus sítios na web, os incidentes de grande impacto ambiental (BRAVO-LINARES et al., 2012; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2008; RICE et al., 2007), de maior quantidade de óleo cru ou de seus derivados vazados e de ampla divulgação na mídia.

Em 2011, o NOAA reportou 47 incidentes; em 2012, 90; já em 2013, 86; em 2014 somaram-se 123 e até setembro de 2015 foram reportados 105 vazamentos de óleo cru ou de seus derivados, que impactaram diversos ambientes continentais e marinhos (NOAA, *Incident News*, 2015). Na Figura 13 é apresentado o comportamento

no tempo, para os vazamentos de óleo cru e/ou seus derivados, além de indicar os acidentes de maior impacto e estudo, conhecidos na geoquímica ambiental.

Figura 13 – Quantidade de vazamentos de óleo cru e/ou seus derivados, por ano, reportados pelo NOAA para o período entre 1985 e 2015

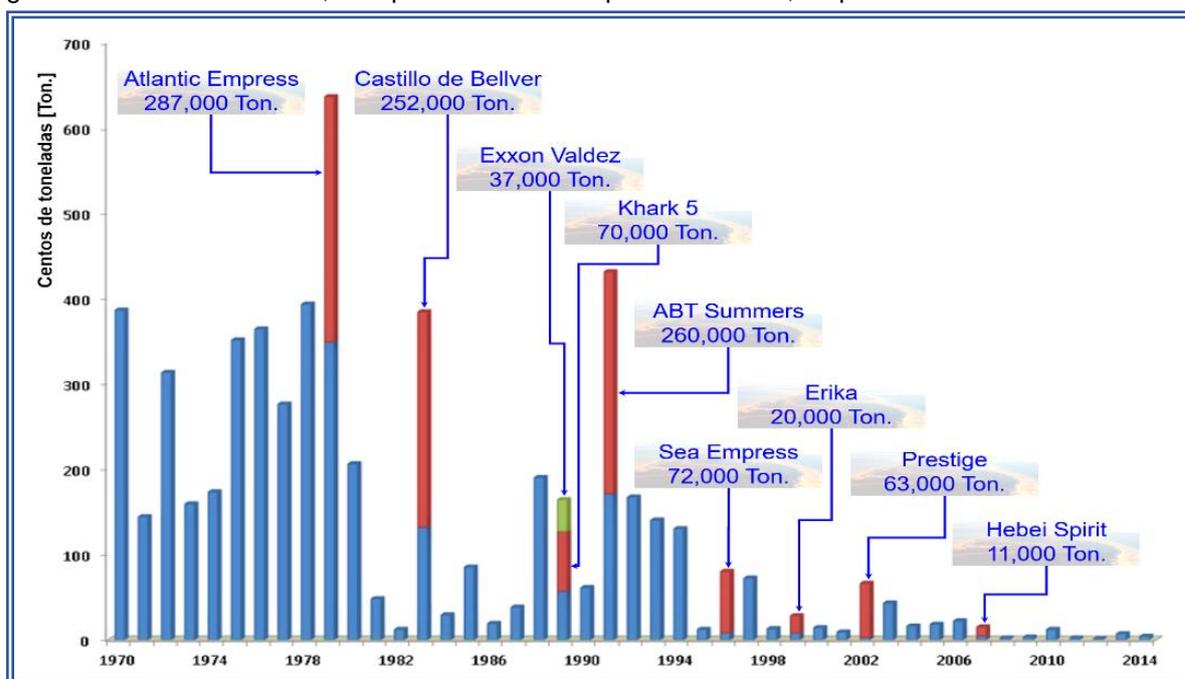


Fonte: Com base nos dados reportados pelo NOAA Incident News, Incident History by Years (NOAA, 2015).

O ITOPF tem estatísticas que quantificam por ano e por década, desde 1970, as toneladas de óleo cru e/ou de seus derivados derramados em ambientes marinhos. A Figura 14, mostra em milhares de toneladas de óleo cru e/ou seus derivados vazados no mar, entre os anos 1970 e 2013 incluindo os eventos de maior conhecimento dos pesquisadores da área ambiental e da geoquímica (BRAVO-LINARES et al., 2012; ELORDUI-ZAPATARIETXE et al., 2010; RON; ROSENBERG, 2010; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2008; RICE et al., 2007; STOUT; WANG, 2007).

Os ambientes mais atingidos (segundo os órgãos oficiais) correspondem aos ambientes marinhos e costeiros, como é apresentado na Figura 15, onde o ITOPF mapeia os casos de maior impacto e estudo nos âmbitos da geoquímica ambiental (KANJILAL, 2015; TURNER et al., 2014; BRAVO-LINARES et al., 2012; ELORDUI-ZAPATARIETXE et al., 2010; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2008; RICE et al., 2007; SKOGNES; JOHANSEN, 2004; PRINCE et al., 2003; HARAYAMA et al., 1999).

Figura 14 – Óleo cru vazado, em quantidade maior que 7 toneladas, no período de 1970-2013



Fonte Modificado de ITOPF – Data and statistics (2014).

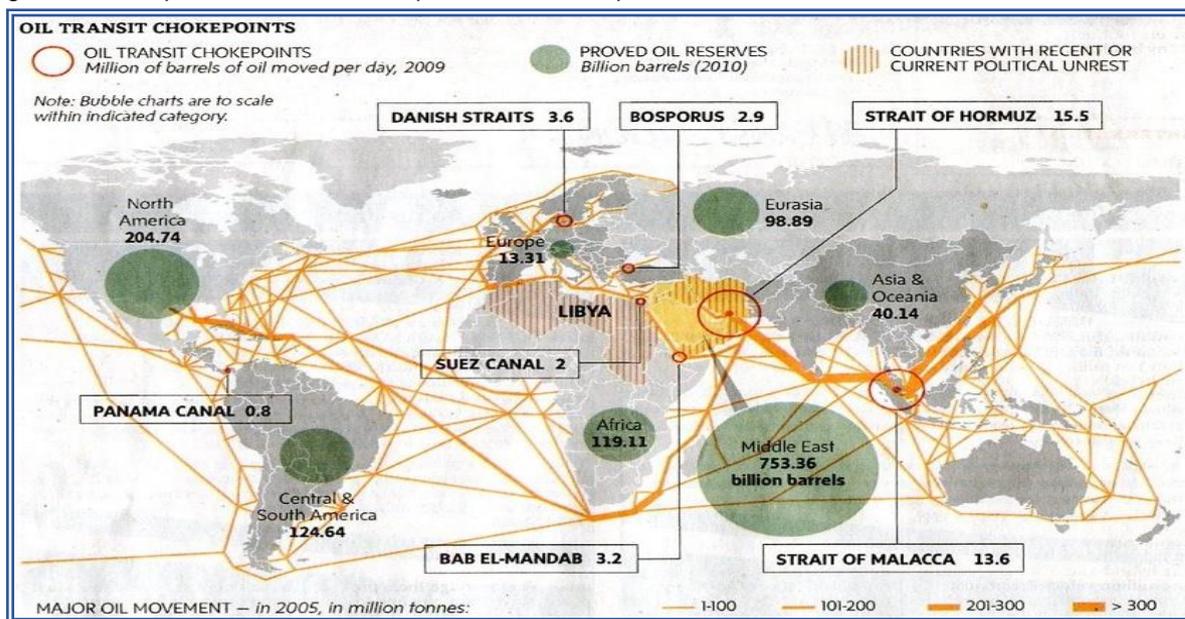
Figura 15 – Mapa de localização dos maiores vazamentos de óleo no mundo, a partir de 1967



Fonte: ITOPF - Case History Map (2014).

O impacto nessas áreas, provavelmente se relaciona com as rotas de transporte do petróleo e de seus derivados, que são prioritariamente realizadas por navios tanques, pelos mares do mundo. Isso pode ser evidenciado ao se observar as rotas de transporte e os locais de maior vazamento no mapa da Figura 16 (KANJILAL, 2015; ITOPF, 2014).

Figura 16 – Mapa das rotas de transporte de navios que conduzem óleo cru e/ou seus derivados



Fonte: ITOPF - Oil Transit Chokepoints Map (2014).

Os impactos antrópicos na natureza são de magnitudes incalculáveis, isto sem avaliar o custo ambiental relacionado com o efeito nas espécies animais, vegetais, microrganismos, e pelos danos a curto e longo prazo devido à recalcitrância de alguns dos componentes mais pesados do petróleo (KANJILAL, 2015; REKADWAD; KHOBRAGADE, 2015; TURNER et al., 2014; ANDERSON, HESS; 2012; FINGAS, 2011; ANDERSEN et al., 2008; MENICONI; BARBANTI, 2007; PEACOCK, 2007; BRITTO, 2008; RICE et al., 2007; STOUT; WANG, 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; PRINCE; CLARK, 2004; HARAYAMA et al., 1999). Na Tabela 3 são apresentados os vazamentos de maior conhecimento e estudo.

Tabela 3 – Principais vazamentos de petróleo no mundo durante o período de 1967 - 2014

EVENTO	ANO	LOCALIZAÇÃO	VAZAMENTO (Toneladas/dia)
SMI 572 COLLISION	2013	Bayou Perot perto de Lafitte, LA	2000
SILVER	2013	Costa de Tan-Tan, Marrocos	5890
ALFA 1	2012	Elefsis Bay, Grecia	2709
HURRICANE SANDY	2012	Arthur Kill, NJ/N	8000
RENA	2011	Tauranga na baía de Plenty	1761
BUQUE RENA	2011	Tauranga, Nova Zelândia	350
GOLDEN TRADER	2011	Dinamarca	205
OLIVA	2011	Tristan da Cunha, Atlântico Sul	66470
CAMPO PETROLÍFERO FRADE	2011	Bacia de Campos, Rio de Janeiro, Brasil	71
GDANSK	2011	Porto Ordaz, Rio Orinoco, Venezuela	900
PLATAFORMA DEEPWATER HORIZON	2010	Costa de Luisiana, 75 quilômetros da localidade de Venice - Golfo de México	779
EAGLE OTOME	2010	Port Arthur, Texas, USA	1440
FU PING YUAN	2010	Pukjangjaseo, Korea	78
AGIOS DIMITRIOS 1,	2009	Gaolan Island, perto da cidade de Zhuhai Guangdong Province, China	859
HEBEI SPIRIT OIL SPILL	2007	Taeon coasts in South Korea	1090
PRESTIGE	2002	A Coruña, Espanha	64
BALTIC CARRIER	2001	Oceano Báltico, entre Alemanha e Dinamarca	30000
ERIKA	1999	Bay of Biscay, Espanha	20000
SEA EMPRESS	1996	Milford, Reino Unido	76
BARÇAÇA BOUCHARD 155	1993	Bahía de Tampa - Florida - USA	Não calculado
BRAER	1993	Islas Shetland, UK	85
AEGEAN SEA	1992	A Coruña, Espanha	80000
KATINA P	1992	Maputo, Moçambique	72
ABT SUMMER	1991	Terminal do Golfo de Kharg Island, Angola	260000
GUERRA DO GOLFO ARÁBIGO	1991	Golfo do Pérsico	1E+08 ¹
HAVEN	1991	Génova, Itália	140
BARCO CIBRO SAVANNAH	1990	Instalações do Citgo em Linden - Nueva Jersey - USA	408
BARCO MEGABORG	1990	60 milhas náuticas ao sur-sureste de Galveston, Texas - USA	16393 ¹
BUQUE - TANQUE JÚPITER	1990	Río Saginaw perto de Bay City, Michigan, USA	Não calculado
EXXON VALDEZ	1989	Prince William Sound, Alaska	37
KHARK 5	1989	120 milhas da costa atlântica de Marrocos	80
ODYSEY	1988	700 milhas de Nueva Escócia	132
NOVA	1985	20 milhas do Irá	70
ASSIMI	1983	55 milhas de Muscat, Omán	53
CASTILLO DE BELLVER	1983	Saldanha Bay, Sudáfrica	257
IRENES SERENADE	1980	Navarín, Grécia	100
ATLANTIC EMPRESS	1979	Tobago	280
BARCO BURMAH AGATE	1979	Golfo de México	25071 ¹
INDEPENDENTA	1979	Bosphorus, Turquia	93
ARAGON	1979	Costa de Madeir	25000
POÇO IXTOC I	1979	Bahía de Campeche da Cidade do Carmen, México	5E+05 ¹

Fonte: Baseado em dados da ITOPF (2015), NOAA (2015) e CETMAR (2011). ¹ = Estimado para todo o vazamento.

3.2 PROCESSOS INTEMPÉRICOS DO PETRÓLEO

Desde a sua migração, o petróleo já sofre processos de intemperização que alteram sua composição e propriedades geoquímicas. Além disso, durante os processos de exploração e/ou transporte e nos eventos de vazamentos, é alterado física e geoquimicamente por fatores bióticos e abióticos chamados de processos intempéricos (NOAA, 2015; YANG et al., 2013; ANDERSON, HESS; 2012; BRAVO-LINARES et al., 2012; STOUT; WANG, 2007; PRINCE; CLARK, 2004; TRINDADE et al., 2005; LARTER et al., 2003; HARAYAMA et al., 1999; NORDVIK, 1995; PRICE, 1995; WANG; FINGAS, 1995). Esses fatores modificam ou degradam os compostos do petróleo, tais como os hidrocarbonetos, biomarcadores e demais substâncias que os compõem (AL-MAJED et al., 2012; FINGAS, 2011; ANDERSEN et al., 2008; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; PHILP et al., 2002; PRICE, 1995; WANG; FINGAS, 1995).

O intemperismo do petróleo em ambientes marinhos, ou que envolvem água como meio de contato físico, abrange processos do tipo adsorção, biodegradação, dispersão (horizontal e vertical), dissolução, emulsão, espalhamento, evaporação e foto-oxidação, como é apresentado na Figura 17 (AGARWAL; LIU, 2015; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2015; HO; WANG; LUO, 2015-1,2; NOAA, 2015; JOO et al., 2013; PONTES et al., 2013; RADOVIĆ et al., 2013; RIAL et al., 2013; YANG et al., 2013; BRAVO-LINARES et al., 2012; TORREA et al., 2012; FINGAS, 2011; ELORDUI-ZAPATARIETXE et al., 2010; BRANDVIK; FAKSNESS, 2009; BRITO, 2008; FAKSNESS; BRANDVIK, 2008; REVILL et al., 2007; RICE et al., 2007; SNAPE et al., 2005; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; SKOGNES; JOHANSEN, 2004; BARBOSA et al., 2003; DOUGLAS et al., 2002; BURNS et al., 2000; HARAYAMA et al., 1999; FINGAS, 1996; NORDVIK, 1995; PRICE, 1995; PAYNE; PHILLIPS, 1985).

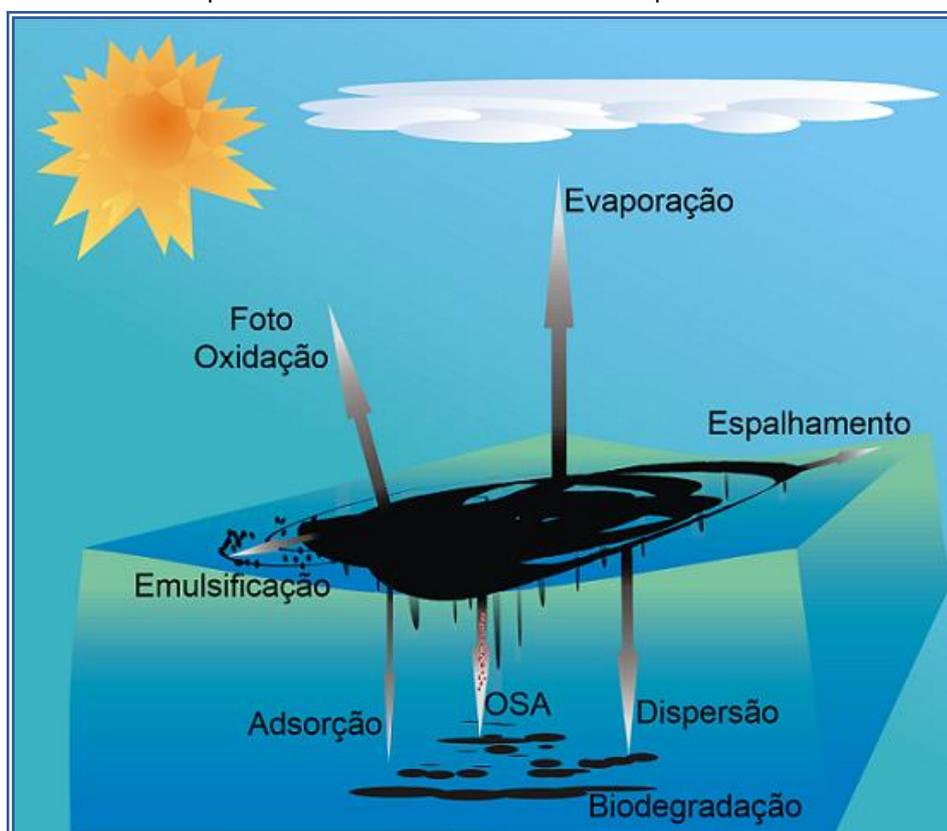
Estes mecanismos atuam sinergicamente decompondo, deteriorando, oxidando ou intemperizando um determinado óleo cru (HO; WANG; LUO, 2015-1,2; CAI et al., 2013; JOO et al., 2013; ANDERSON; HESS, 2012; FINGAS, 2011; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2009; BRITTO, 2008; RICE et al., 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BURNS et al., 1999; FINGAS, 1996; PRICE, 1995).

Adsorção é um processo físico-químico que mediante atrações eletrostáticas, favorece a adesão de certos componentes do petróleo, na superfície dos particulados

em suspensão presentes na coluna de água (NOAA, 2015; FONSECA, 2009). Os Agregados Óleo-Material Particulado em Suspensão (OSA – *Oil Suspended-Material Particulate Aggregates* em inglês), são um tipo de adsorção vertical que envolve partículas orgânicas e inorgânicas presentes na coluna de água, para fixar ou imobilizar gotículas de óleo em suspensão (MOREIRA, 2014; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2009; PRINCE; CLARK, 2004; PRINCE et al., 2003).

Biodegradação é um processo bioquímico, propiciado pelos microrganismos presentes na água e que utilizam os compostos do petróleo como fonte de carbono, acontecendo na presença de oxigênio - oxidação aeróbica e/ou fotossintética - ou na ausência dele - usando enxofre, nitrogênio ou fósforo como fonte de elétrons (NOAA, 2015; PONTES et al., 2013; BRAVO-LINARES et al., 2012; TORREA et al., 2012; GALLEGO et al., 2010; RON; ROSENBERG, 2010; FONSECA, 2009; YANG et al., 2009; REVILL et al., 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; SNAPE et al., 2005; TRINDADE et al., 2005; PRINCE; CLARK, 2004; PRINCE et al., 2003; HARAYAMA et al., 1999; MERLINB; PINVIDIC; 1998; OUDOT et al., 1998).

Figura 17 – Processos intempéricos associados ao vazamento de petróleo em ambientes aquáticos



Fonte: Reyes et al. (2014).

Dispersão é um processo físico, promovido pela turbulência da água, que quebra a mancha de óleo em gotículas de tamanhos variados (NOAA, 2015; FONSECA, 2009; PRINCE; CLARK, 2004).

Dissolução é um processo físico-químico, que dependendo da composição do óleo, da temperatura e turbulência da água, favorece a solubilidade de certos compostos do petróleo, especialmente os de baixo peso e tamanho molecular (NOAA, 2015; FONSECA, 2009; HARAYAMA et al., 1999).

Emulsificação também é um processo físico-químico, no qual pequenas gotículas de óleo formam emulsões duplas ou triplas com a água. Este processo é favorecido pela turbulência da água e a mistura óleo/água depende da composição do petróleo espalhado (NOAA, 2015; BRAVO-LINARES et al., 2012; RON; ROSENBERG, 2010; FONSECA, 2009; PRINCE; CLARK, 2004; HARAYAMA et al., 1999).

Espalhamento é um processo físico, que ocorre quando a mancha se expande horizontalmente, influenciada pela ação de ventos, marés, ondas e correntes. Quanto mais leve e simples for a composição do óleo, maior será o espalhamento da mancha (NOAA, 2015; BRANDVIK; FAKSNESS, 2009; FONSECA, 2009).

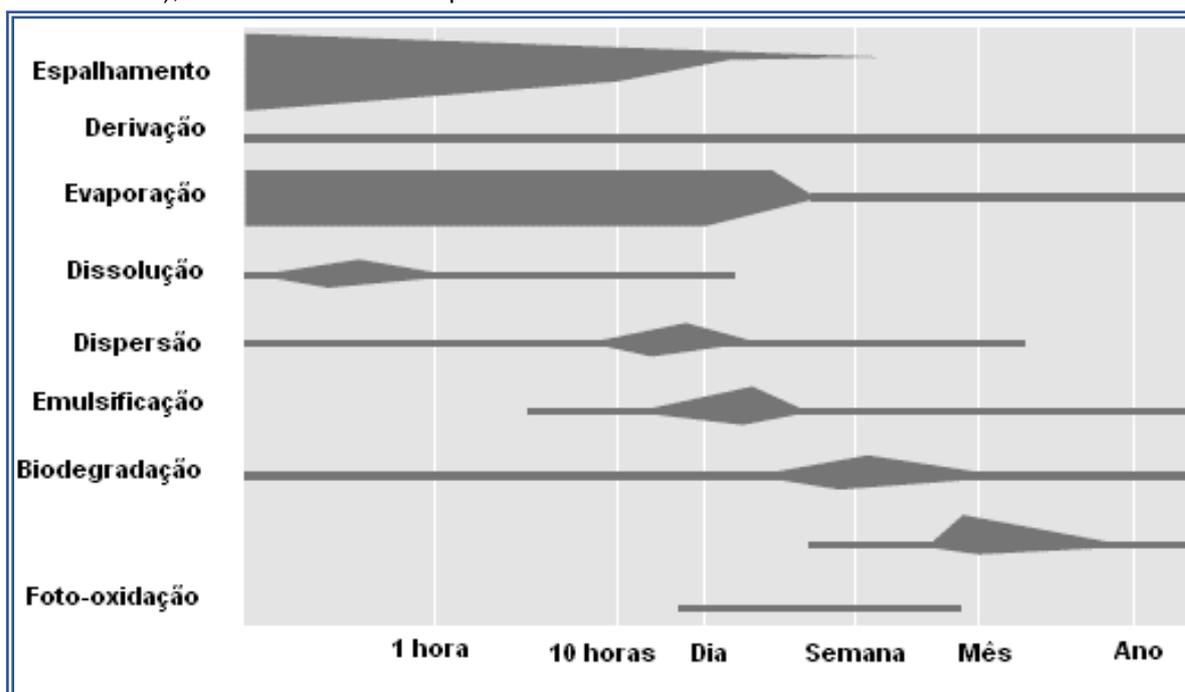
Evaporação é um processo físico-químico propiciado pela temperatura e turbulência do entorno, no qual os compostos mais leves do petróleo (com maior volatilidade) são transferidos para a atmosfera (NOAA, 2015; RIAL et al., 2013; BRANDVIK; FAKSNESS, 2009; FONSECA, 2009; REVILL et al., 2007; SNAPE et al., 2005; PRINCE et al., 2003; FINGAS, 1996).

Foto-oxidação é um processo físico-químico influenciado pela ação da luz, principalmente a radiação ultravioleta e pelo o oxigênio, para alterar ou quebrar os componentes do petróleo em substâncias simples, reações importantes devido à sua influência sobre taxas e mecanismos de transformação das substâncias do petróleo e produtos dos processos fotoquímicos (NOAA, 2015; RAY; TARR, 2015; RADOVIĆ et al., 2013; RIAL et al., 2013; RON; ROSENBERG, 2010; BRANDVIK; FAKSNESS, 2009; FONSECA, 2009; PETERS, 2005; BARBOSA et al., 2003; PRINCE et al., 2003; HARAYAMA et al., 1999; PAYNE; PHILLIPS, 1985).

Os processos abrangidos no intemperismo do petróleo ocorrem concomitante e sincronicamente. Isto é, cada fenômeno depende intrinsecamente da preexistência do outro, onde no tempo favorece a degradação ou atenuação da mancha de óleo no

ambiente. A Figura 18 refere-se aos tempos estimados da presença de cada um dos processos intempéricos de uma amostra de petróleo vazado em um ambiente marinho. É importante salientar que estes tempos dependem das características físico-geoquímicas do óleo derramado (FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2015; REKADWAD; KHOBRAGADE, 2015; ZHANG et al., 2015; TURNER et al., 2014; CAI et al., 2013; JOO et al., 2013; RIAL et al., 2013; AL-MAJED et al., 2012; ANDERSON; HESS, 2012; EZRA ET AL., 2011; RON; ROSENBERG, 2010; BRANDVIK; FAKSNESS, 2009; FONSECA, 2009; YANG et al., 2009; CASSIA et al., 2008; STOUT; WANG, 2007; WANG et al., 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; TRINDADE et al., 2005; PRINCE; CLARK, 2004; SKOGNES; JOHANSEN, 2004; BRADDOK et al., 2003; PRINCE et al., 2003; DOUGLAS et al., 2002; BARAKAT et al., 2001; BURNS et al., 2000; PRICE, 1995; WANG; FINGAS, 1995; PAYNE; PHILLIPS, 1985)

Figura 18 – Estimativa do período de ocorrência dos processos intempéricos sobre um óleo intermediário (Grau API ~ 35), derramado sobre a superfície marinha



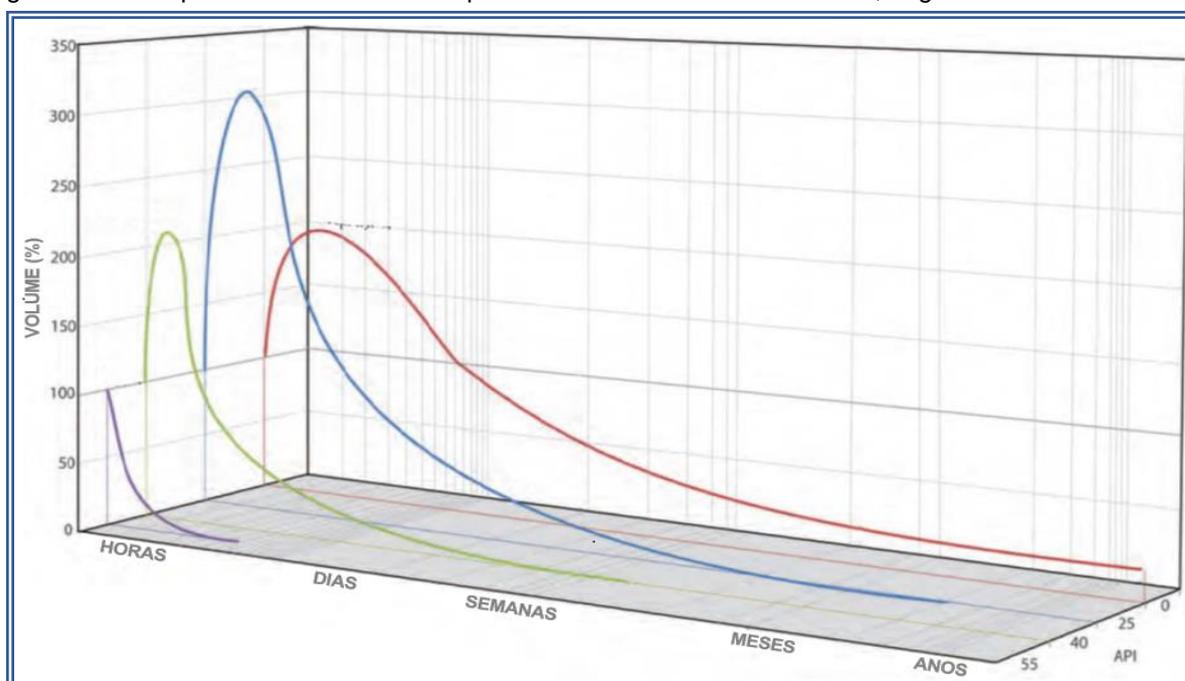
Fonte: Modificado de Fonseca (2009); Apud IPIECA (2000).

O tempo de residência ou persistência de um óleo depende muito das suas características físico-químicas e da sua composição. Quanto mais leve for o óleo cru, maior será o grau API, e este terá maior influência dos processos intempéricos. Por outro lado, o seu tempo de intemperização é menor (no máximo semanas, segundo a quantidade de óleo vazado), por conta do tipo de hidrocarbonetos constituintes do petróleo (Figura 19) (REKADWAD; KHOBRAGADE, 2015; ZHANG et al., 2015; TURNER et al., 2014; JOO et al., 2013; BRAVO-LINARES et al., 2012; ESLER et al.,

2011; FAKSNESS et al., 2011; FERNANDEZ-VARELA et al., 2009; FONSECA, 2009; SKOGNES; JOHANSEN, 2004; HARAYAMA et al., 1999; WANG; FINGAS, 1995). (BRANDVIK; FAKSNESS, 2009; TISSOT; WELTE, 1982) (TURNER et al., 2014; FAKSNESS; BRANDVIK, 2008).

Para os petróleos de baixo grau API (menor que 25), o tempo pode ser de décadas, pois predominam as frações de maior complexidade química e peso molecular, tais como as resinas e os asfaltenos, que são praticamente inalteráveis pelos processos intempéricos, tendo como consequência impacto ambiental prolongado (SKOGNES; JOHANSEN, 2004; HARAYAMA et al., 1999; WANG; FINGAS, 1995).

Figura 19 – Tempo de residência de um petróleo em um ambiente marinho, segundo seu Grau API



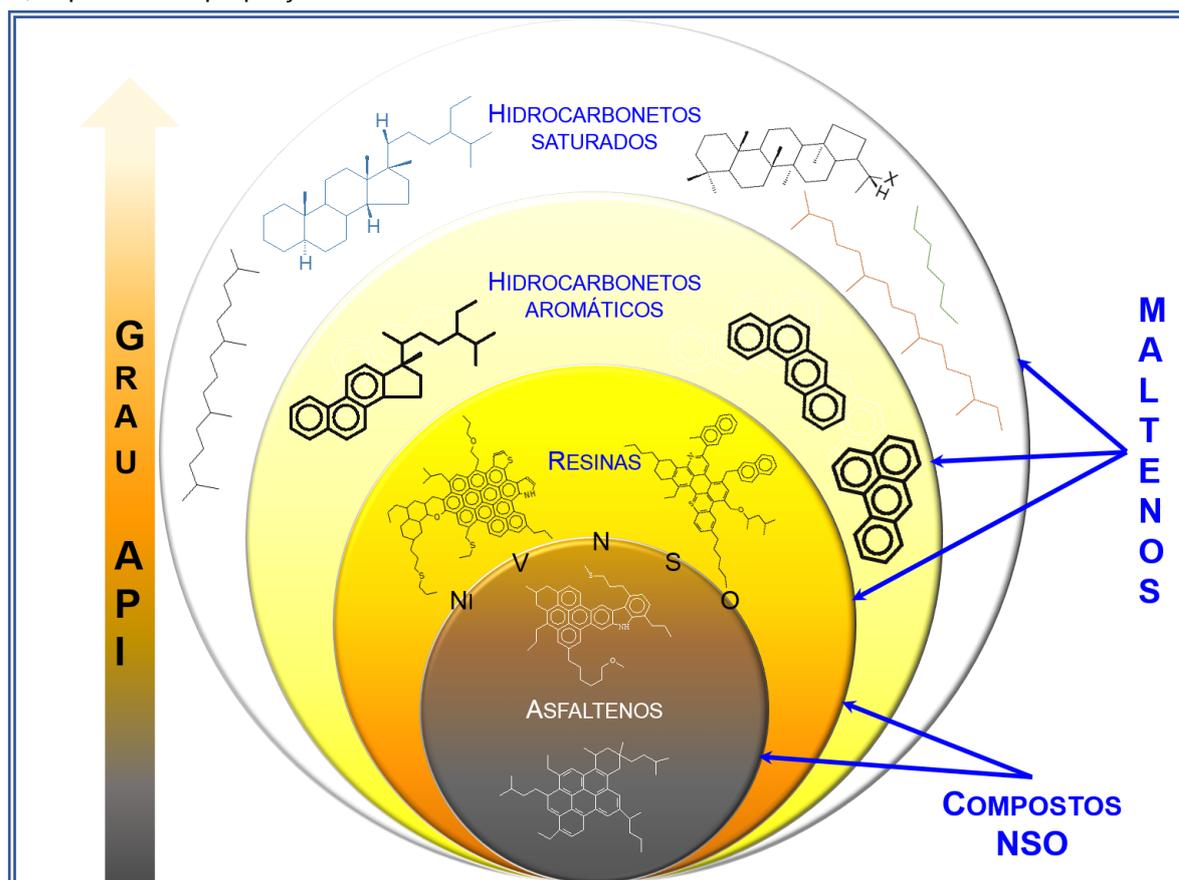
Fonte: ITOFP (2014).

3.3 COMPONENTES E FRAÇÕES DO PETRÓLEO

Segundo as características físico-químicas, o petróleo contém: hidrocarbonetos saturados ou alcanos, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos. Estes dois últimos são conhecidos como compostos NSO, dado que na sua estrutura apresentam, nitrogênio, enxofre e oxigênio (Figura 20) (REYES et al., 2015; FAKSNESS; BRANDVIK, 2008; MENICONI; BARBANTI, 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; PRINCE; CLARK, 2004; DOUGLAS et al., 2002; HARAYAMA et al., 1999; WANG; FINGAS, 1995).

Fisicamente, um petróleo pode ser mais ou menos leve, ou mais ou menos fluido, segundo o teor de cada uma das frações geoquímicas (PRINCE; CLARK, 2004). É assim, que também o grau API ($^{\circ}$ API) se relaciona inversamente com a densidade; por exemplo, um petróleo leve de elevado $^{\circ}$ API, contém um alto percentual de hidrocarbonetos saturados e/ou aromáticos, como é mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Variação do Grau API segundo a proporção das frações geoquímicas do petróleo. Maior grau API, implica maior proporção de hidrocarbonetos saturados e/ou hidrocarbonetos aromáticos

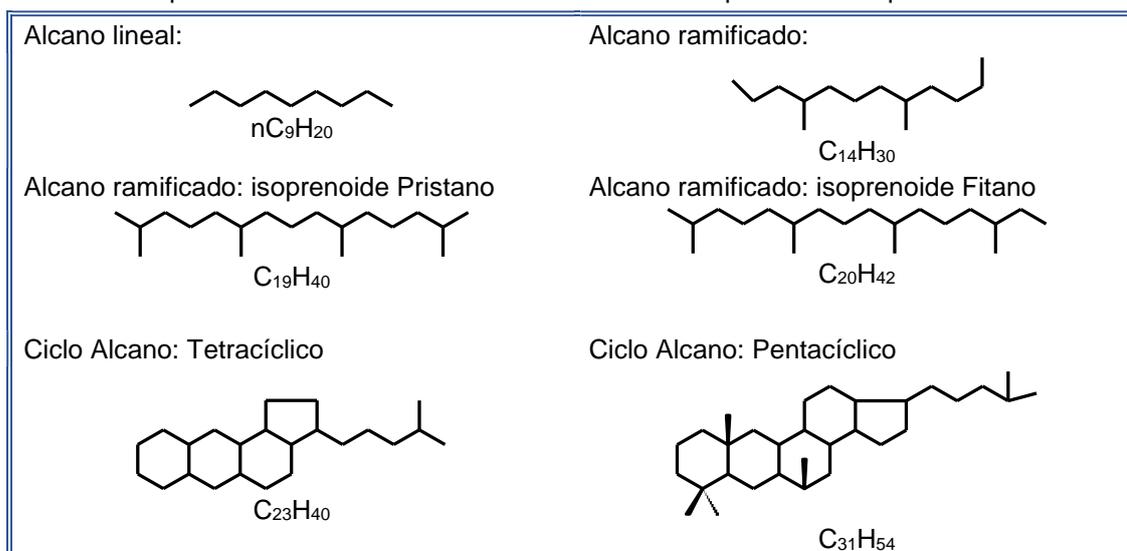


Fonte: A autora (2015). A fração MALTENOS inclui os hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e as resinas. Compostos NSO abrange as resinas e os asfaltenos, chama-se assim pela presença de nitrogênio (N₂), enxofre (S) e oxigênio (O₂), na sua composição. O níquel (Ni) e o vanádio (V), são os metais mais frequentes nos compostos NSO, como parte das estruturas porfirínicas.

Os hidrocarbonetos saturados (alcanos) são compostos constituídos por cadeias carbonadas de ligações simples carbono - carbono, que contêm na sua estrutura somente carbono e hidrogênio (RIAL et al., 2013; PRINCE; CLARK, 2004; HARAYAMA et al., 1999).

Os alcanos contidos no petróleo, apresentam quatro tipos gerais de estruturas: lineares, ramificados, cíclicos e mistos. Isto dependerá do tipo de matéria orgânica que deu origem ao petróleo (RIAL et al., 2013; PRINCE; CLARK, 2004; HARAYAMA et al., 1999), de seu nível de maturidade, e de seu grau de degradação. A Figura 21 mostra alguns exemplos de alcanos ou hidrocarbonetos saturados presentes em um óleo cru.

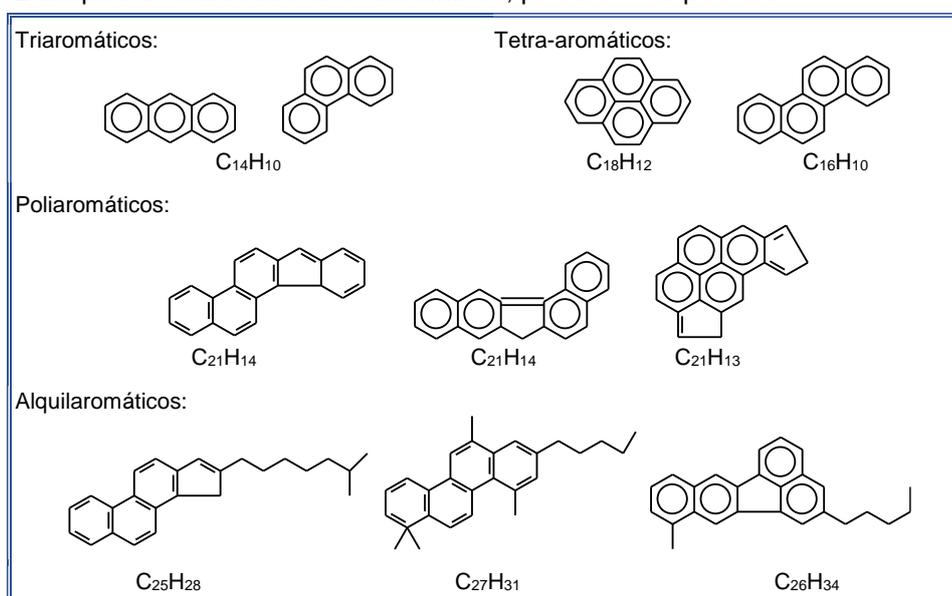
Figura 21 – Exemplos de alcanos ou hidrocarbonetos saturados presentes no petróleo



Fonte: Adaptado de: Chiaberge et al. (2009); Delgado (2006); Márquez et al. (2006); Peters; Walters; Moldowan (2005); Alayón (2004); Harayama et al. (1999); Gürgey (1998); Becker (1997); Tissot e Welte (1982).

Hidrocarbonetos aromáticos são compostos do petróleo que apresentam na sua estrutura moléculas tipo benzeno (ligações aromáticas), e constituídos só por carbono e hidrogênio (Figura 22). Podem apresentar também estruturas mistas chamadas de alquilaromáticas (RIAL et al., 2013; PRINCE; CLARK, 2004; HARAYAMA et al., 1999).

Figura 22 – Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos, presentes no petróleo

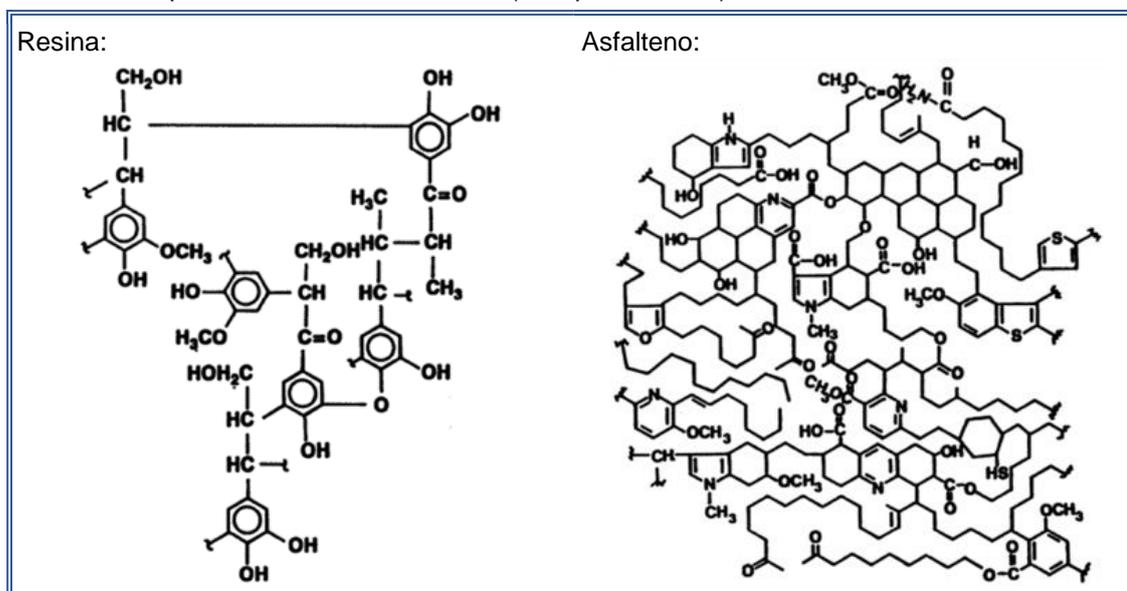


Fonte: Adaptado de: Chiaberge et al. (2009); Delgado (2006); Márquez et al. (2006); Peters; Walters; Moldowan (2005); Alayón (2004); Harayama et al. (1999); Gürgey (1998); Becker (1997); Tissot e Welte (1982).

As resinas e asfaltenos (Figura 23), agrupados como compostos polares ou NSO, são de grande complexidade química e de elevado peso molecular (RIAL et al., 2013; PRINCE; CLARK, 2004; HARAYAMA et al., 1999). Estão constituídos por

carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Inclui grupos funcionais do tipo alquil (alcanos), aril (alquilaromáticos e aromáticos), acenos, alcinos, piridil (compostos com nitrogênio), tiol e sulfetos (compostos com enxofre), fenóis, cetonas, ésteres e ácidos graxos (compostos com oxigênio), entre outros.

Figura 23 – Exemplos de resinas e asfaltenos (Compostos NSO)

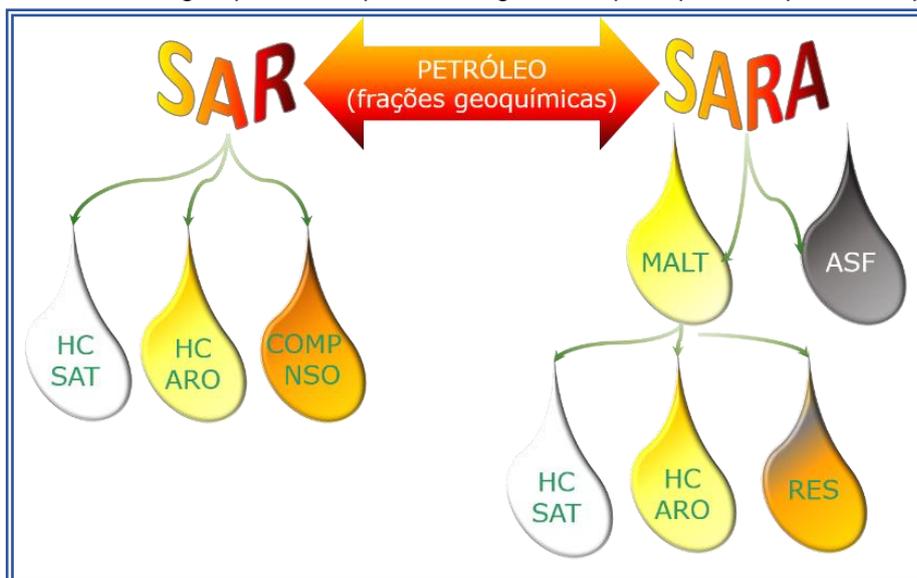


Fonte: Adaptado de: Peters; Walters; Moldowan (2005); Tissot e Welte (1982).

Geoquimicamente, o petróleo é fracionado em três ou quatro grupos de componentes, segundo o interesse analítico. SAR é a separação cromatográfica do petróleo em três frações afins das suas características químicas, físicas e de grupos funcionais (ELORDUI-ZAPATARIETXE et al., 2010; PRINCE; CLARK, 2004). SARA é a separação cromatográfica de um petróleo, com a qual se obtém quatro frações, a saber: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos (REYES et al., 2015; RIAL et al., 2013). A Figura 24 ilustra os fracionamentos SAR e SARA.

Outra separação geoquímica básica feita para uma amostra de petróleo, é quando se obtém duas frações: Maltenos, que contém os compostos saturados, aromáticos e as resinas, e os Asfaltenos (REYES et al., 2015), obtidos mediante precipitação da amostra de óleo cru, como se indica nas Figuras 20 e 24.

Figura 24 – Fracionamento geoquímico do petróleo segundo os principais componentes químicos



Fonte: A Autora (2015). SAR corresponde com três frações a saber: hidrocarbonetos saturados (HC SAT), hidrocarbonetos aromáticos (HC ARO) e por fim, compostos NSO (Resinas + Asfaltenos). Classificação feita com base na separação por cromatografia líquida (SAR) e/ou precipitação - separação de asfaltenos (SARA). SAR: Hidrocarbonetos Saturados (HC SAT), Hidrocarbonetos Aromáticos (HC ARO), Compostos NSO (Resinas + Asfaltenos; COMP NSO). SARA: Hidrocarbonetos Saturados, Hidrocarbonetos Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. MALT: Maltenos. ASF: Asfaltenos.

3.4 BIOMARCADORES DO PETRÓLEO

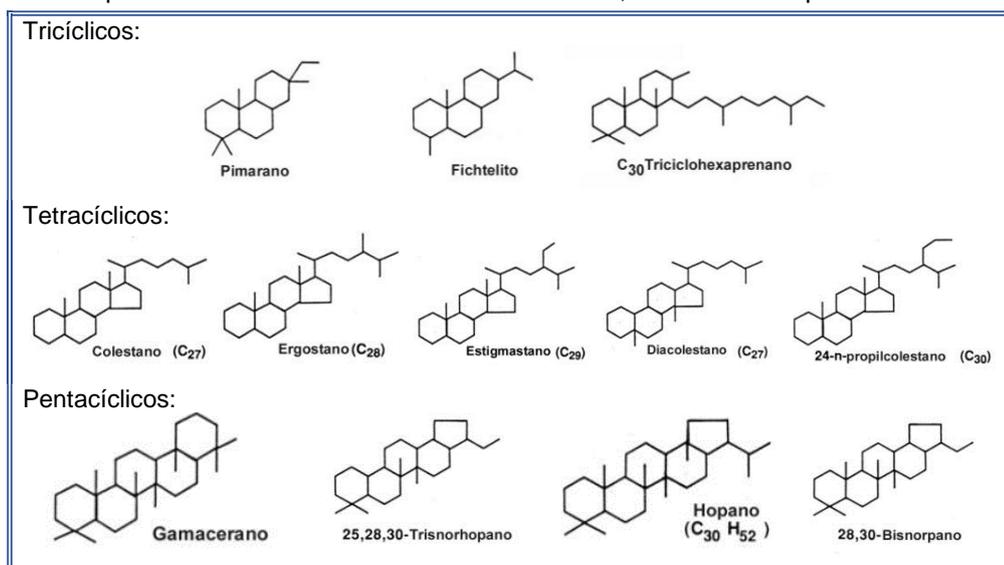
Os biomarcadores do petróleo são os componentes de maior interesse geoquímico e permitem definir a genética de cada óleo, sendo esta, única para cada tipo de petróleo (NAZIR; FAZEELAT, 2014; HACKLEY et al., 2013; FINGAS, 2011; MARYNOWSKI et al., 2011; BRITTO, 2008; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2008; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005). Estes compostos podem ser alcanos ramificados (isoprenoides, tais como Pristano e Fitano), cíclicos terpanos (HACKLEY et al., 2013; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2008; ALBERDI et al., 2001; BOST et al., 2001; PETERS, 2000), hopanos, norhopanos, homohopanos (HACKLEY et al., 2013; BENNETT et al., 2006; NYTOFT; BOJESSEN-KOEFOED, 2001; PETERS; MOLDOWAN, 1991), esteranos, moretanos, diamantóides, compostos aromáticos (BARAKAT et al., 2001; BARBANTI et al., 2011; BEJARANO E MICHEL, 2010), HPA (VEIGA, 2003) e BTEX, entre os mais conhecidos (PETERS, 2010; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005;). Trata-se de fósseis moleculares derivados de compostos presentes em organismos vivos, que sob as condições geoquímicas apropriadas deram origem ao petróleo (WANG et al., 2009; MENICONI; BARBANTI, 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005).

Os biomarcadores são rotineiramente utilizados na Geoquímica do Petróleo para definir parâmetros genéticos como: origem, ambiente deposicional de óleos e

rochas geradoras, na determinação da maturação térmica de óleos (NAZIR; FAZEELAT, 2014; HACKLEY et al., 2013; PETERS; MOLDOWAN, 1991), para fazer correlações óleo/óleo (WANG et al., 2009; PHILP et al., 2002;), rocha geradora/óleo, rocha geradora/rocha geradora, em estudos sobre a biodegradação do petróleo (ELORDUI-ZAPATARIETXE et al., 2010; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2008; BENNETT et al., 2006; BARAKAT et al., 2002; PHILP et al., 2002), dentre outras aplicações geoquímicas (NAZIR; FAZEELAT, 2014; WU et al., 2013; BENCE et al., 2007; MENICONI; BARBANTI, 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; LARTER et al., 2003; BARAKAT et al., 1999; BOEHM et al., 1997; PETERS; MOLDOWAN, 1991).

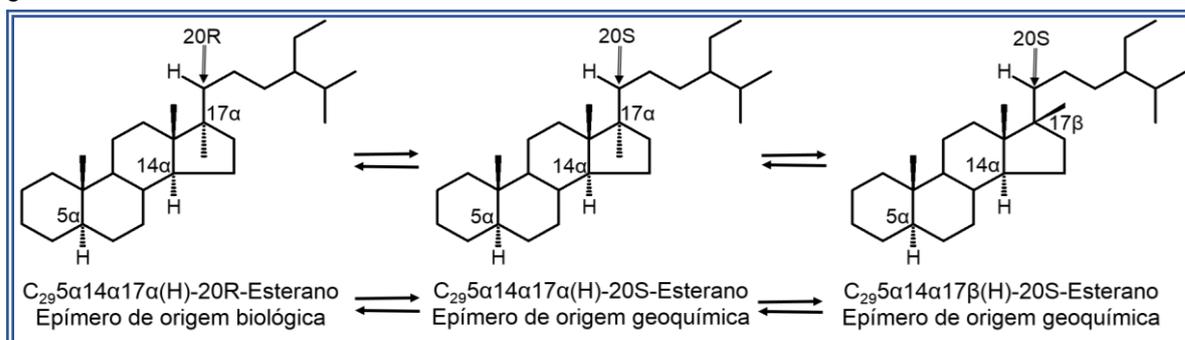
Os biomarcadores mais usados em geoquímica do petróleo são alcanos ramificados, cíclicos e cíclicos alquilados (WU et al., 2013). Dos primeiros, os de maior relevância são o Pristano (C_{19} ; 2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e o Fitano (C_{20} ; 2,6,10,14-tetrametilhexadecano) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005). Os biomarcadores saturados cíclicos incluem: tricíclicos, tetracíclicos como os C_{27} , C_{28} e C_{29} esteranos. Também estão os pentacíclicos como o C_{30} -hopano, considerado o biomarcador mais abundante em um óleo (MILLS et al., 2004; VENOSA et al., 1997; PRINCE et al., 1994), o gamacerano, as séries homólogas dos homohopanos e dos norhopanos (T_s , T_m) (WU et al., 2013; BOST et al., 2010; NYTOFT; BOJESEN-KOEFOED, 2001), dentre outros. A Figura 25 mostra algumas moléculas de biomarcadores saturados (BENNETT et al., 2006; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005).

Figura 25 – Exemplos de biomarcadores saturados tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos



Fonte: Modificado de peters; Walters; Moldowan (2005).

Por se tratar de moléculas de origem biológica, os biomarcadores apresentam estereoisomeria (WU et al., 2013; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; ALBERDI et al., 2001; BOST et al., 2001; PETERS; MOLDOWAN, 1991), isto é, isômeros com igual fórmula e massa molecular, mas que diferem no arranjo espacial dos seus átomos. É assim que para uma série homóloga de biomarcadores do petróleo, apresenta-se isômeros S, R, $\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\beta\beta$, $\beta\beta\beta$, para o hidrogênio ligado a determinado (s) carbono (s) no biomarcador, segundo sua origem, grau de maturidade geoquímica ou nível de degradação (MULABAGAL et al., 2013; WU et al., 2013; MENICONI; BARBANTI, 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BOST et al., 2001; PETERS, 2000; HARAYAMA et al., 1999). A Figura 26 mostra os epímeros dos C₂₉-esteranos, usados como parâmetros de paleotemperatura ou maturidade geoquímica (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; PETERS; MOLDOWAN, 1991).

Figura 26 – Estereoisomeria de C₂₉ esteranos

Fonte: Peters; Walters; Moldowan (2005).

Em geoquímica ambiental, a estereoisomeria pode ser utilizada para estimar o nível de degradação (intemperismo) de um óleo cru ou para avaliar processos de remediação de áreas impactadas por atividades petrolíferas, por exemplo, usando mecanismos de biodegradação ou foto-oxidação (RAY; TARR, 2015; JOO et al., 2013; FINGAS, 2011; WANG et al., 2009; WANG et al., 2007; BENNETT et al., 2006; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; PETERS; MOLDOWAN, 1991).

Outros tipos de biomarcadores do petróleo de relevante importância são os hidrocarbonetos aromáticos (FINGAS, 2011; FAKSNESS; BRANDVIK, 2008; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; PRINCE; CLARK, 2004; BARAKAT et al., 2001; HARAYAMA et al., 1999), constituídos por ligações duplas com anéis de seis átomos de carbono (sendo o benzeno a estrutura básica de um biomarcador aromático). O anel aromático pode se unir a outros formando os hidrocarbonetos polinucleares ou poliaromáticos (HPAs), a anéis saturados formando os hidrocarbonetos cicloaromáticos ou às cadeias saturadas, originando os alquilaromáticos. Estes biomarcadores podem ser usados como indicadores de matéria orgânica, para avaliar o nível de maturidade ou em aplicações ambientais, como fonte e composição dos HPAs, presentes em um determinado ambiente (MULABAGAL et al., 2013; ANDERSEN et al., 2008; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005).

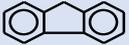
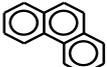
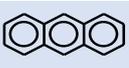
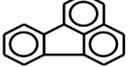
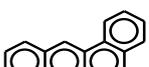
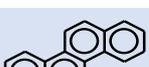
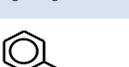
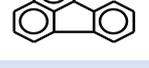
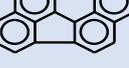
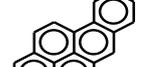
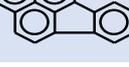
Dadas as características físico-químicas, os HPAs (Tabela 4), são considerados substâncias poluentes prioritárias pelos órgãos de controle em nível mundial (NOAA, 2015; TURNER et al., 2014; MULABAGAL et al., 2013; MENICONI; BARBANTI, 2007; VEIGA, 2003; DOUGLAS et al., 2002; HARAYAMA et al., 1999). De acordo com a classificação e a norma legislativa, devem ser monitorados no mínimo 16 hidrocarbonetos aromáticos, os quais são listados na Tabela 4.

3.5 INTEMPERISMO DE BIOMARCADORES E COMPOSTOS DO PETRÓLEO

A degradação de um óleo pode ser avaliada mediante a presença, ausência ou depleção dos compostos e biomarcadores do petróleo, através de sua abundância molecular relativa e parametricamente, usando relações entre alturas, áreas ou concentrações dos biomarcadores e/ou compostos de interesse geoquímico (AGARWAL; LIU, 2015; HO; WANG; LUO, 2015-1,2; RAY; TARR, 2015; TURNER et al., 2014; JOO et al., 2013; MULABAGAL et al., 2013; NIKOLOPOULOU et al., 2013;

FINGAS, 2011; ELORDUI-ZAPATARIETXE et al., 2010; FAKSNESS; BRANDVIK, 2008; DOUGLAS et al., 2007; STOUT; WANG, 2007; WANG; STOUT, 2007; BENNETT et al., 2006; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; SNAPE et al., 2005; BRADDOCK et al., 2003; HARAYAMA et al., 1999; OUDOT; MERLINB; PINVIDIC; 1998; SEBASTIÃO; SOARES, 1995; WANG; FINGAS, 1995).

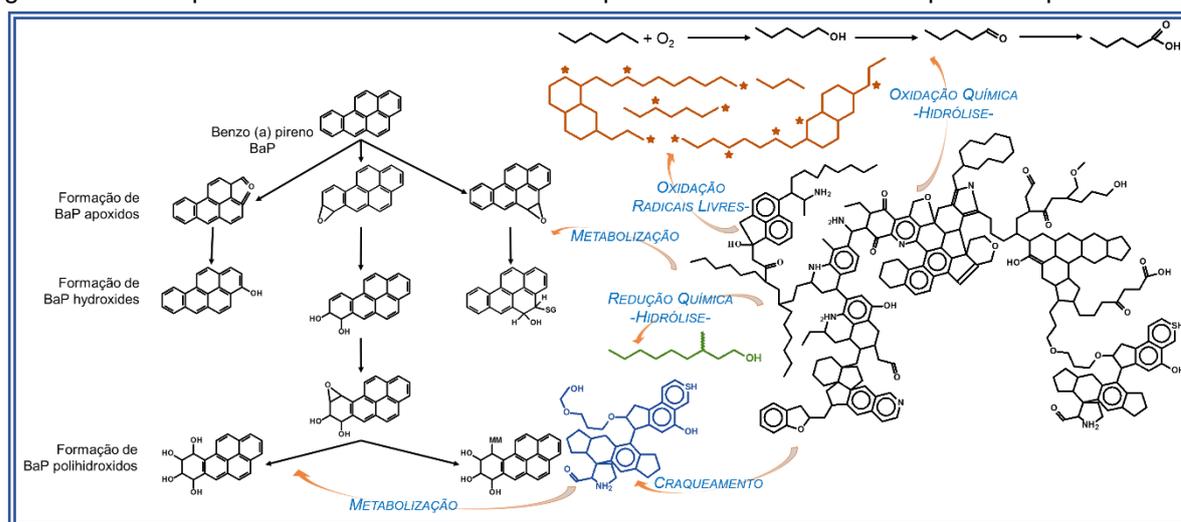
Tabela 4 – HPAs prioritários indicando o número de anéis aromáticos, a fórmula molecular mínima, o peso molecular, risco a saúde associado e as estruturas moleculares correspondentes

FONTE	HPA	# ANÉIS	FÓRMULA MÍNIMA MOLECULAR	MASSA MOLECULAR [g/mol]	RISCO À SAÚDE (NOAA)	ESTRUTURA MOLECULAR
PETROGÊNICO	Naftaleno	2	C ₁₀ H ₈	128,19	Não carcinogênico	
	Acenaftileno	3	C ₁₂ H ₈	150,20	---	
	Acenafteno	3	C ₁₂ H ₁₀	154,21	---	
	Fluoreno	3	C ₁₃ H ₁₀	166,20	Não carcinogênico	
	Fenantreno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,20	Não carcinogênico	
	Antraceno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,20	Não carcinogênico	
PIROLÍTICO	Fluoranteno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,30	---	
	Pireno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,30	Não carcinogênico	
	Benzo (a) antraceno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,30	Carcinogênico	
	Criseno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,30	Fracamente carcinogênico	
	Benzo (b) fluorantano	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32	Fortemente carcinogênico	
	Benzo (k) fluorantano	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32	---	
	Benzo (a) pireno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32	Fortemente carcinogênico	
	Indeno (1,2,3-cd) pireno	6	C ₂₂ H ₁₂	276,34	Carcinogênico	
	Dibenzo (a,h) antraceno	5	C ₂₂ H ₁₄	278,35	Fortemente carcinogênico	
	Benzo (g,h,i) perileno	6	C ₂₁ H ₁₆	268,36	Não carcinogênico	

Fonte: Modificado de Reyes et al. (2014); Veiga (2003).

Os processos intempéricos incidem sobre os diferentes biomarcadores e compostos de um óleo cru (FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2015; HO; WANG; LUO, 2015-1,2; JUDY et al., 2014; WANG; STOUT, 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; PRINCE; CLARK, 2004; DOUGLAS et al., 2002; WANG; FINGAS, 1995). É assim que sua abundância molecular no tempo, pode indicar o nível de degradação ou intemperismo de uma amostra. A Figura 27 exibe de forma geral, alguns dos processos que promovem a alteração química e bioquímica dos compostos presentes no petróleo, tais como oxidação (perda de duplas ligações, demetilação de compostos alquil benzênicos), oxidação por radicais livres, hidrólise, dentre outras (RAY; TARR, 2015; REYES et al., 2014; CHUANYUAN et al., 2013; DAWSON et al., 2013; WANG; STOUT, 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; NETTO et al., 2000; HARAYAMA et al., 1999).

Figura 27 – Intemperismo dos biomarcadores e compostos de uma amostra de petróleo tipo médio



Modificado de Reyes et al. (2015); Reyes et al. (2014)

Muitos estudos concernentes aos processos intempéricos do petróleo, sejam os que avaliam o efeito de todos os mecanismos intempéricos (HO; WANG; LI, 2015; JOO et al., 2013; DOUGLAS et al., 2002), ou os que apresentam enfoque específico para biodegradação (ANDERSEN; HESS, 2012; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; PRINCE et al., 2003; BURNS; CODI; DUKE, 2000; OUDOT; MERLINB; PINVIDIC, 1998), foto-oxidação (RAY; TARR, 2015; ISLAM et al., 2013; D'AURIA et al., 2009; BARBOSA et al., 2003; PRINCE et al., 2003), evaporação (ZORZETTIA; SHAVERB; HARYNUKA, 2011; SNAPE et al., 2005; FINGAS, 1996), ou solubilização / dissolução (ELORDUI-ZAPATARIETXE et al., 2010; FAKSNESS; BRANDVIK, 2008),

descrevem a variação na composição das substâncias presentes no petróleo, segundo suas características geoquímicas.

Islam e colaboradores (2013) sugerem explicitamente que os processos intempéricos podem gerar espécies químicas polares e compostos de oxidação. Por outro lado, Ray e Tarr (2015), referenciam estudos de fotoisomerização que concluíram que após a irradiação de matéria orgânica natural obteve-se energia de pelo menos 250 kJ / mol, suficiente para alterar os HPAs, compostos nitroaromáticos, dienos conjugados e outros produtos químicos. Esses estudos quando comparados com outros usando-se petróleos, permitiu que fosse observado que *“as energias do estado de tripleto para um óleo irradiado com luz solar, foram medidas na faixa gama de 280-300 kJ / mol, sendo que o estado de fotoisomerização para o sistema petrolífero, foi alcançado entre 5 e 6 horas de irradiação, sendo 12 vezes mais rápida do que os estudos relatados para matéria orgânica dissolvida”*.

Num sistema petrolífero, durante a migração secundária e também no reservatório, pode se apresentar alteração na composição geoquímica de um petróleo, devida ao fracionamento molecular, propiciado por processos intempéricos como biodegradação, evaporação e lavagem por água ou dissolução (MASTERSON et al., 2001; DZOU; HUGHES, 1993; THOMPSON, 1987). O fracionamento molecular consiste no aparente aumento da abundância de certos componentes do petróleo, como consequência da diminuição de compostos de menor complexidade, e maior degradabilidade, como por exemplo, alcanos de baixo e médio peso molecular ($C \leq 15$) e os compostos aromáticos de baixa massa molecular.

Considerando-se o que foi detalhado na seção 3.2 e na Figura 16 do presente documento, para um petróleo médio (Grau API ~ 35), os processos de evaporação e dissolução atuam em intervalos de horas até semanas, logo depois do vazamento. Já a foto-oxidação e a biodegradação têm maior impacto intempérico, após semanas ou meses do óleo cru estar presente no ambiente (ITOPF, 2015, NOAA, 2005; FONSECA, 2009).

O fracionamento molecular do petróleo e dos seus componentes, com a devida cautela geoquímica, configura-se como uma explicação para a alteração da abundância e transformação molecular desses compostos quando submetidos a processos intempéricos nos ambientes após vazamentos. Esse fracionamento, no tocante aos processos intempéricos de dissolução e evaporação, para petróleos de médio e alto

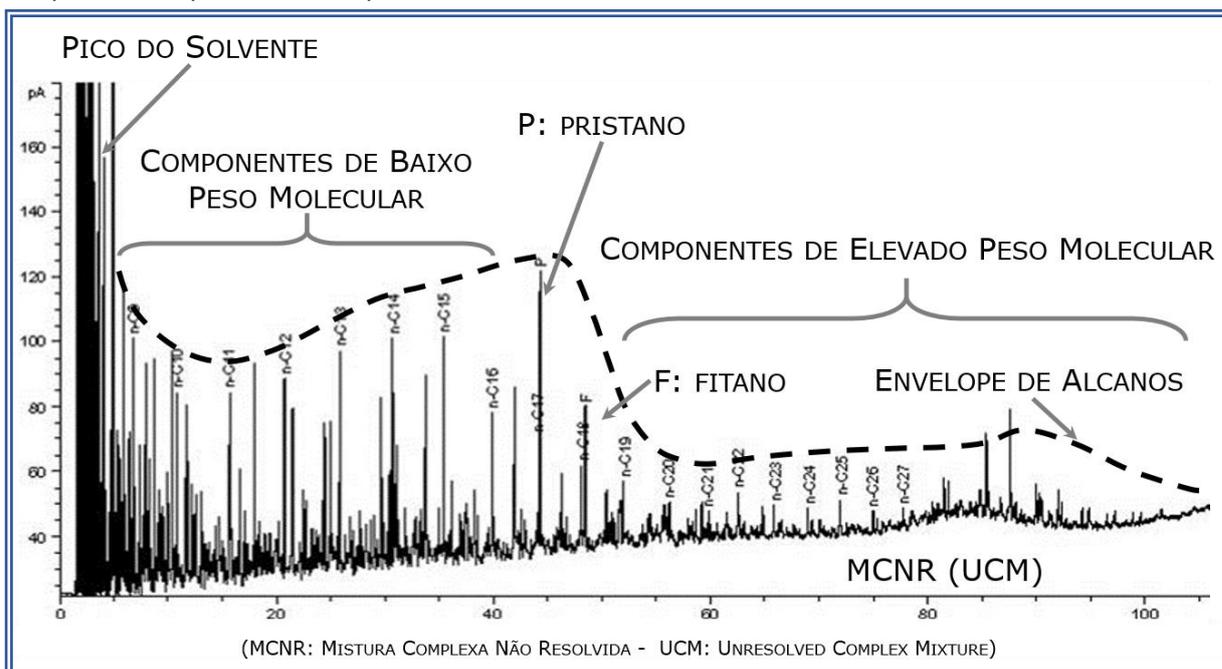
grau API, poderiam propiciar a degradação desse óleo cru em superfície, levando-se em consideração as correspondentes implicações químicas e ambientais.

3.6 ANÁLISE DE ALCANOS E BIOMARCADORES DO PETRÓLEO

O seguimento e análise dos alcanos lineares e dos isoprenoides no âmbito da geoquímica ambiental é de grande importância, como base nos dados a serem usados na determinação do *fingerprint* de um determinado petróleo ou derivados. Chuanyuan e colaboradores (2013), Douglas e colaboradores (2007), Wang e Stout (2007), Peters, Walters e Moldowan (2005), Barakat e colaboradores (2002, 2001, 1999), Boehm e colaboradores (1997), são alguns dos pesquisadores interessados em aperfeiçoar as técnicas e as interpretações analíticas que envolvem aspectos da geoquímica ambiental do petróleo.

A análise e identificação dos alcanos presentes numa amostra é conhecida sob a forma de hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP). A técnica utilizada para estudo desses compostos é a cromatografia gasosa, como método de separação, empregando-se duas opções de detecção: ionização de chama (CG/DIC ou GC/FID) ou espectrometria de massas (CG/EM ou GC/MS). Na CG/DIC (*whole oil*), são monitorados os alcanos normais do C₈ até o C₄₀, os isoprenoides pristano e fitano, a soma total dos hidrocarbonetos (HTP) e as misturas complexas não resolvidas pela cromatografia (chamadas em inglês de UCM), que podem indicar degradação ou imaturidade, como se detalha na Figura 28. Os HTP determinados mediante CG/EM, incluem o monitoramento dos íons massa m/z168 (pristano e o fitano) e m/z183, para os alcanos n-C₈ até n-C₄₀ (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005).

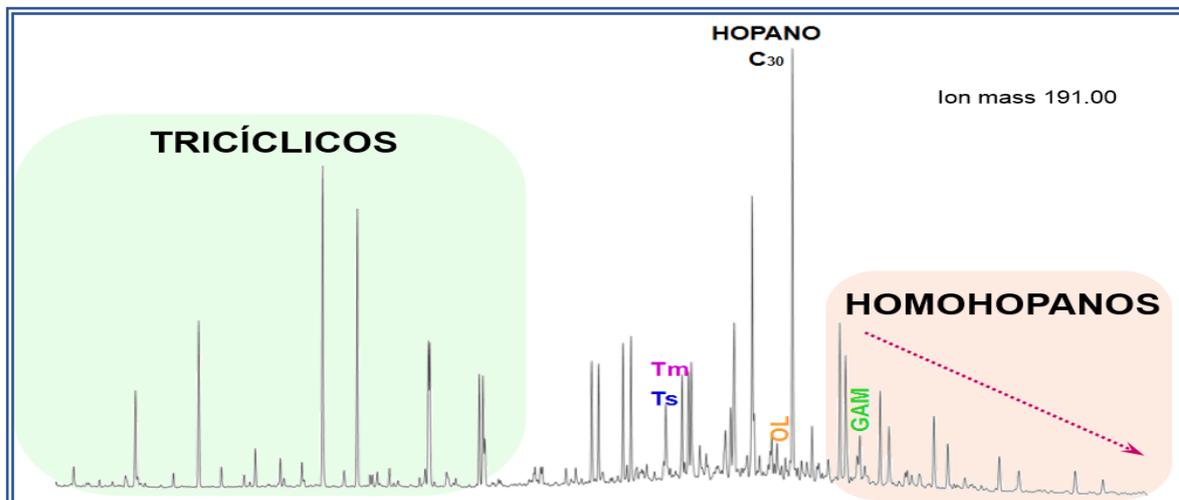
Figura 28 – Cromatograma CG/DIC, para uma amostra de óleo cru, incluindo os principais elementos que compõem esse perfil, e fazem parte da análise do HTP ou *whole oil*



Fonte: A autora (2015).

Analicamente, os biomarcadores são detectados mediante cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, no modo SIM (*Single Ion Monitoring*). Dessa forma, são monitorados os íons massa/carga m/z 169 e m/z 183 para o Pristano e o Fitano; m/z 177 e m/z 191 para as séries homólogas dos tricíclicos, para o C_{30} -hopano, os hopanos T_s e T_m , o oleanano, o gamacerano, e a série homóloga dos C_{31} a C_{35} homohopanos (HO; WANG; LUO, 2015-1,2; JUDY et al., 2014; JOO et al., 2013; MULABAGAL et al., 2013; WANG et al., 2013; BRAVO-LINARES et al., 2012; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2008; CHRISTENSEN; TOMASI, 2007; STOUT; WANG, 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BAYONA et al., 2003; WANG et al., 2003; DOUGLAS et al., 2002; WANG et al., 1999; WANG; FINGAS, 1995). A Figura 29 mostra um cromatograma de massas característico de uma amostra de petróleo, para o m/z 191.

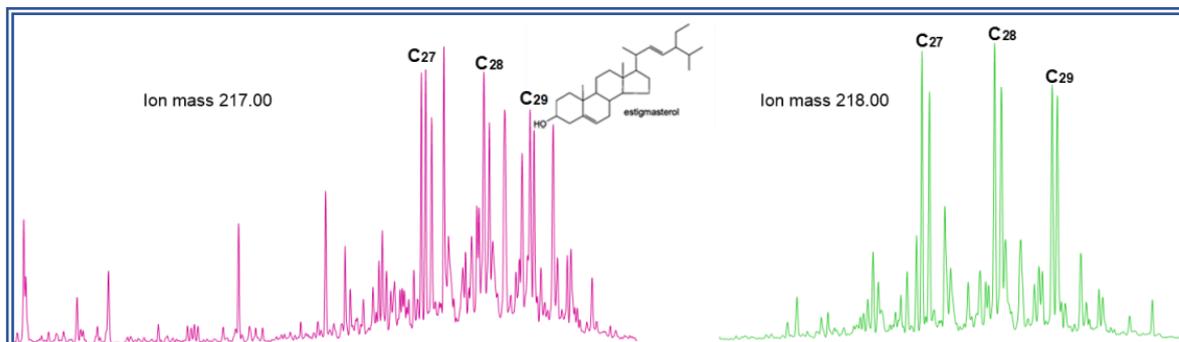
Figura 29 – Cromatograma de massas $m/z191$ para os biomarcadores do petróleo: série homóloga tricíclicos, Ts, Tm, C_{30} -hopano, gamacerano e a série homóloga dos C_{31} a C_{35} homohopanos. Ts: $C_{27}18\alpha(H)22,29,30$ -Trisnorneohopano. Tm: $C_{27}17\alpha(H)22,29,30$ -Trisnorhopano



Fonte: Reyes et al. (2014).

Os esteranos são monitorados nos íons massa $m/z217$ e $m/z218$ (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005). A Figura 30 exibe os cromatogramas de massas característicos dos esteranos.

Figura 30 – Cromatogramas de massas $m/z217$ e $m/z218$ para os C_{27} , C_{28} e C_{29} esteranos



Fonte: Reyes et al. (2014).

3.7 PARÂMETROS GEOQUÍMICOS

Parametricamente, as relações Pristano/ n - C_{17} , Fitano/ n - C_{18} , Pristano/Fitano (HO; WANG; LUO, 2015-1,2; LIU; MA; YANG, 2015; TURNER et al., 2014; DAWSON et al., 2013; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2008, 2015; REVILL et al., 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; SNAPE et al., 2005; DOUGLAS et al., 2002; WANG; FINGAS, 1995), percentual de depleção, fase intempérica, $\%C_{27}$, $\%C_{28}$, $\%C_{29}$ -esteranos, C_{30} -hopano/gamacerano, índice Ts/Tm, índice estereoisomeria C_{29} -esteranos e 22R/22S-homohopano, são valores usados para avaliação no intemperismo do petróleo (LIU; MA; YANG, 2015; REYES et al., 2014; JOO et al., 2013; NIKOLOPOULOU et al., 2013; CHRISTENSEN; TOMASI, 2007; REVILL et al., 2007;

PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BRADDOCK ET AL., 2003; PRINCE et al., 2003; DOUGLAS et al., 2002; BOST et al., 2001; PETERS, 2000; BURNS et al., 1999).

Algumas das equações usadas para avaliar o nível de degradação ou intemperismo de um óleo cru são explanadas a seguir e descritas mais amplamente no ANEXO 5. É importante salientar que para interpretar um processo intempérico, devem ser calculados vários parâmetros, a fim de conferir o comportamento integral do processo (HO; WANG; LUO, 2015-1,2; LIU; MA; YANG, 2015; REYES et al., 2014; TURNER et al., 2014; JOO et al., 2013; MULABAGAL et al., 2013; NIKOLOPOULOU et al., 2013; FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2008, 2015; CHRISTENSEN et al., 2007; WANG; STOUT, 2007; CHRISTENSEN; TOMASI, 2007; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; SNAPE et al., 2005; SKOGNES; JOHANSEN, 2004; BRADDOCK ET AL., 2003; PRINCE et al., 2003; WANG et al., 2003; DOUGLAS et al., 2002; BOST et al., 2001; BURNS et al., 1999; SEBASTIÃO; SOARES, 1995).

Equação 1 – Percentual de perda: avalia o intemperismo de um determinado biomarcador ou composto do petróleo em relação ao H30

$$\% \text{ Perda} = \left(\frac{A_0}{H_0} - \frac{A_t/H_t}{A_0/H_0} \right) * 100$$

Fonte: Yang et al. (2013); Braddock et al. (2003); Prince et al. (2003).

Sendo A_0 , concentração inicial do biomarcador ou composto de interesse; H_0 , concentração inicial do C₃₀-hopano; A_t , concentração no tempo t após o vazamento do petróleo ou composto intemperizado de interesse; H_t , concentração no tempo t após o vazamento do petróleo ou C₃₀-hopano intemperizado.

Equação 2 – Percentual de depleção: avalia a depleção ou intemperismo de um determinado biomarcador em relação ao H30

$$\% \text{ Depleção} = \left(\frac{A_0/H_t - A_t/H_t}{A_0/H_0} \right) * 100$$

Fonte: Nikolopoulou et al. (2013); Peters; Walters; Moldowan (2005).

Sendo A_0 , concentração inicial do biomarcador ou composto de interesse; H_0 , concentração inicial do C₃₀-hopano; A_t , concentração no tempo t após o vazamento do petróleo ou composto intemperizado de interesse; H_t , concentração no tempo t, após o vazamento do C₃₀-hopano intemperizado.

Equação 3 – Percentual de esteranos: avalia as proporções dos C₂₇, C₂₈ e C₂₉-esteranos

$$\%C_{27} = \frac{C_{27}}{C_{27} + C_{28} + C_{29}} * 100$$

Fonte: Peters; Walters; Moldowan (2005).

Por substituição é calculado o %C₂₈-esterano e o %C₂₉-esterano.

Equação 4 – Índice Ts/Tm: avalia o nível de degradação ou intemperismo

$$\text{índice } T_s/T_m = \frac{T_s}{T_s + T_m}$$

Fonte: Liu; Ma; Yang (2015); Bost et al. (2001); Burns et al. (1999).

Equação 5 – Índice estereoisomeria esteranos: determina os níveis de degradação ou intemperização

$$\text{índice } C_{29}\text{Esteranos} = \frac{C_{29}\alpha\alpha\alpha(H)20S}{C_{29}\alpha\alpha\alpha(H)20S + C_{29}\alpha\alpha\alpha(H)20R}$$

Fonte: Liu; Ma; Yang (2015); Bost et al. (2001); Burns et al. (1999).

Equação 6 – Fator intempérico: calcula o fator de intemperismo com base nos alcanos normais

$$\text{Fator Intempérico} = \frac{nC_9 + nC_{10}}{nC_{25} + nC_{26}}$$

Fonte: Liu; Ma; Yang (2015); Joo et al. (2013); Barakat et al. (2001).

Equação 7 – Índice preferencial de Carbonos (IPC): (a) segundo Tissot e Welte (1982) e; (b) segundo Peters e colaboradores (2005)

$$IPC_1 = \frac{2C_{29}}{C_{28} + C_{30}} \quad (a)$$

$$IPC_2 = 1/2 \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{22} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right] \quad (b)$$

Fonte: Liu; Ma; Yang (2015); Peters; Walters; Moldowan (2005); Tissot; Welte (1982).

Outras formulas, índices e relações de importância geoquímica e ambiental, são explanadas no ANEXO 5.

Os biomarcadores aromáticos podem ser avaliados parametricamente, através de equações diversas, segundo os compostos aromáticos monitorados e conforme os interesses geoquímicos (LIU; MA; YANG, 2015; JOO et al., 2013; BEJARANO; MICHEL, 2010; ELORDUI-ZAPATARIETXE et al., 2010; BARAKAT et al., 2005; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BARAKAT et al., 2001; NETTO et al., 2000;

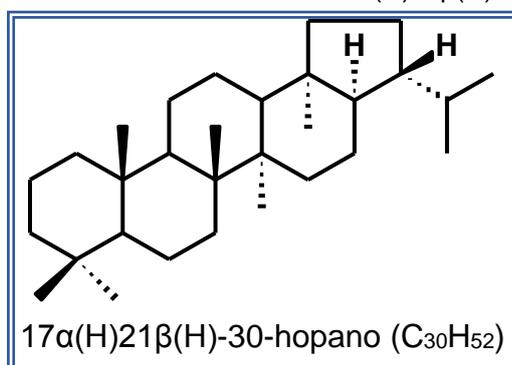
BURNS et al., 1999). Peters e colaboradores (2005), Veiga (2003) e, Wang e colaboradores (2002 e 2007) descrevem amplamente os usos geoquímicos e paramétricos desses compostos.

3.8 CONSERVAÇÃO DO H30 DURANTE O PROCESSO INTEMPÉRICO DO PETRÓLEO – PADRÃO INTERNO DE DEGRADAÇÃO

Devido aos processos de fracionamento molecular (seção 3.5), pode se superestimar a depleção molecular de um componente do petróleo, o qual gera informações diversas, tanto na avaliação de impactos ambiental, quanto na aplicação de tecnologias de remediação (PRINCE et al., 1994). Assim, deve-se procurar ferramentas analíticas e matemáticas que permitam determinar a concentração mais real, da substância usada na determinação do intemperismo do petróleo.

O H30, 17 α (H)21 β (H)-30-hopano, é o constituinte do petróleo de maior abundância e de alta resistência aos processos de intemperização ou degradação, devido a sua alta estabilidade termodinâmica (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; MILLS et al., 2004; VENOSA et al., 1997; PRINCE et al., 1994). Essas propriedades são ótimas para definir o H30 como padrão interno da concentração dos componentes mais lábeis e propensos a serem degradados ao longo de prolongados tempos de exposição no ambiente (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; MILLS et al., 2004; MILLS et al., 2004; VENOSA et al., 1997; PRINCE et al., 1994).

Figura 31 – Estrutura do H30 com seus estereoisômeros 17 α (H)21 β (H)



Fonte: modificado de Peters; Walters; Moldowan (2005); Mills et al. (2004); Venosa et al. (1997); Prince et al. (1994).

Venosa e colaboradores (1997) e Mills e colaboradores (2004), referenciam estudos de intemperismo, nos quais aplicaram a normalização dos componentes do petróleo, para razões de biodegradação de primeira ordem, usando a relação

matemática da equação 8, e assumindo que a perda do componente normalizado foi principalmente devida aos processos de biodegradação, desconsiderando-se os demais mecanismos abióticos de intemperização.

Equação 8 – Normalização da substância A em relação ao H30 (H), no tempo t. k e o coeficiente de biodegradação

$$\left(\frac{A}{H}\right) = \left(\frac{A}{H}\right)_0 e^{-kt}$$

Fonte: Mills et al. (2004); Venosa et al. (1997).

Outros vários estudos têm usado o H30 para calcular a perda (YANG et al., 2013; BRADDOCK et al., 2003; PRINCE et al., 2003), ou a depleção (NIKOLOPOULOU et al., 2013; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005) dos componentes de um petróleo submetido à processos intempéricos no ambiente, durante prolongados tempos de exposição (seção 3.7 e ANEXO 5). Isso tem sido feito, na tentativa de avaliar com maior exatidão, o nível de intemperização de um petróleo ou a efetividade de uma tecnologia de remediação.

Este capítulo tem como objetivo apresentar o estudo das amostras, os materiais e reagentes, a metodologia experimental, a amostragem e as técnicas analíticas usadas durante a pesquisa, com a base técnico - científica que garantiu a qualidade dos resultados gerados.

A seleção e descrição geológica das amostras foi feita na seção 2.1, enquanto que a descrição geoquímica dessas mesmas amostras será apresentada na seção 5.4.1.

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para a modelagem dos mesocosmo foram utilizadas unidades de simulação construídas em vidro, água e areia do mar. A água do mar requerida para a montagem dos experimentos e, ainda, para repor o nível de cada unidade de simulação durante as amostragens programadas, foi coletada em garrafas de 20L. A areia foi recolhida em recipientes de alumínio, previamente limpos segundo os protocolos de amostragem do LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA.

Na amostragem de água e petróleo intemperizado foram usados recipientes de vidro (boro-silicato). A coleta de água de cada unidade de simulação, foi feita através de mangueiras de silicone, a fim de se evitar prováveis contaminações com ftalatos ou componentes plásticos derivados do petróleo. No recolhimento de óleo intemperizado, utilizou-se espátulas de aço inoxidável.

Antes do início dos trabalhos laboratoriais, as vidrarias e materiais de amostragem foram submetidos a um processo de limpeza em etapas sucessivas, com diclorometano recuperado, solução alcoólica de hidróxido de potássio, solução de EXTRAN® a 10% v/v, água da torneira e, finalmente, água destilada para o enxague das vidrarias e materiais. A vidraria não volumétrica foi seca em estufa a 100 °C.

Os reagentes requeridos para o pré-tratamento e análises das amostras, foram da marca MERCK®, qualidade HPLC. O nível de água em cada unidade de simulação (devido à evaporação entre amostragens), foi repostado com água deionizada tipo I (condutividade \leq a 0,1 μ S/cm²).

4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.2.1 Desenho dos experimentos

Os testes foram desenvolvidos nas instalações do LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA (Figura 32).

Figura 32 – Disposição e acomodação das unidades de simulação (mesocosmos) empregadas nos testes de intemperização do petróleo, no Laboratório Experimental do LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA



Fonte: A autora (2015).

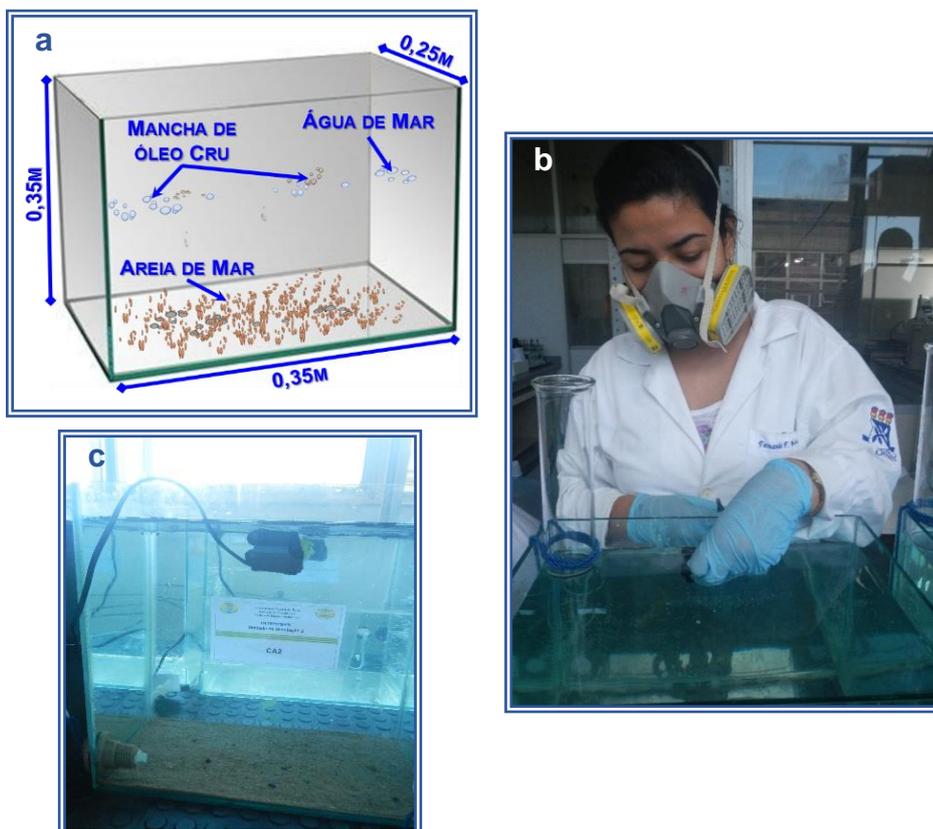
O modelo experimental foi desenhado com base nos requisitos necessários de aeração, e de turbulência, de acordo com as dimensões das unidades de simulação. Todo o trabalho visou que essas características não atingissem grosseiramente o fundo de cada experimento, e permitisse que as ondas atuassem na superfície de modo semelhante ao que ocorre no mar aberto (HO; WANG; LUO, 2015-1,2; JUDY et al., 2014; SILVA, 2014; JOO et al., 2013; BRAVO-LINARES et al., 2012).

Antes de iniciar os experimentos, foram testadas diversas bombas de aeração, para garantir a maior reprodutibilidade possível das condições de mar aberto, no interior de cada mesocosmos (SILVA, 2014).

Os experimentos foram efetuados em unidades de simulação construídas em vidro, de dimensões 0,35x0,35x0,55 m e capacidade de 30,5 litros (Figura 32). Cada unidade continha 28 L de água do mar e 3% m/m de areia *in natura*, coletados na praia do bairro de Ondina, Salvador - Bahia - Brasil. A concentração do óleo cru foi de 0,5% m/m, em relação à massa de água de cada unidade de simulação. O óleo foi avaliado

em triplicata, além de terem sido incluídas duas unidades de simulação como brancos. Para garantir a formação de ondas no interior do mesocosmos, foi usada uma bomba de aeração, de fluxo 170 L/h (SARLOBETTER®, Modelo Mini C) (Figura 33).

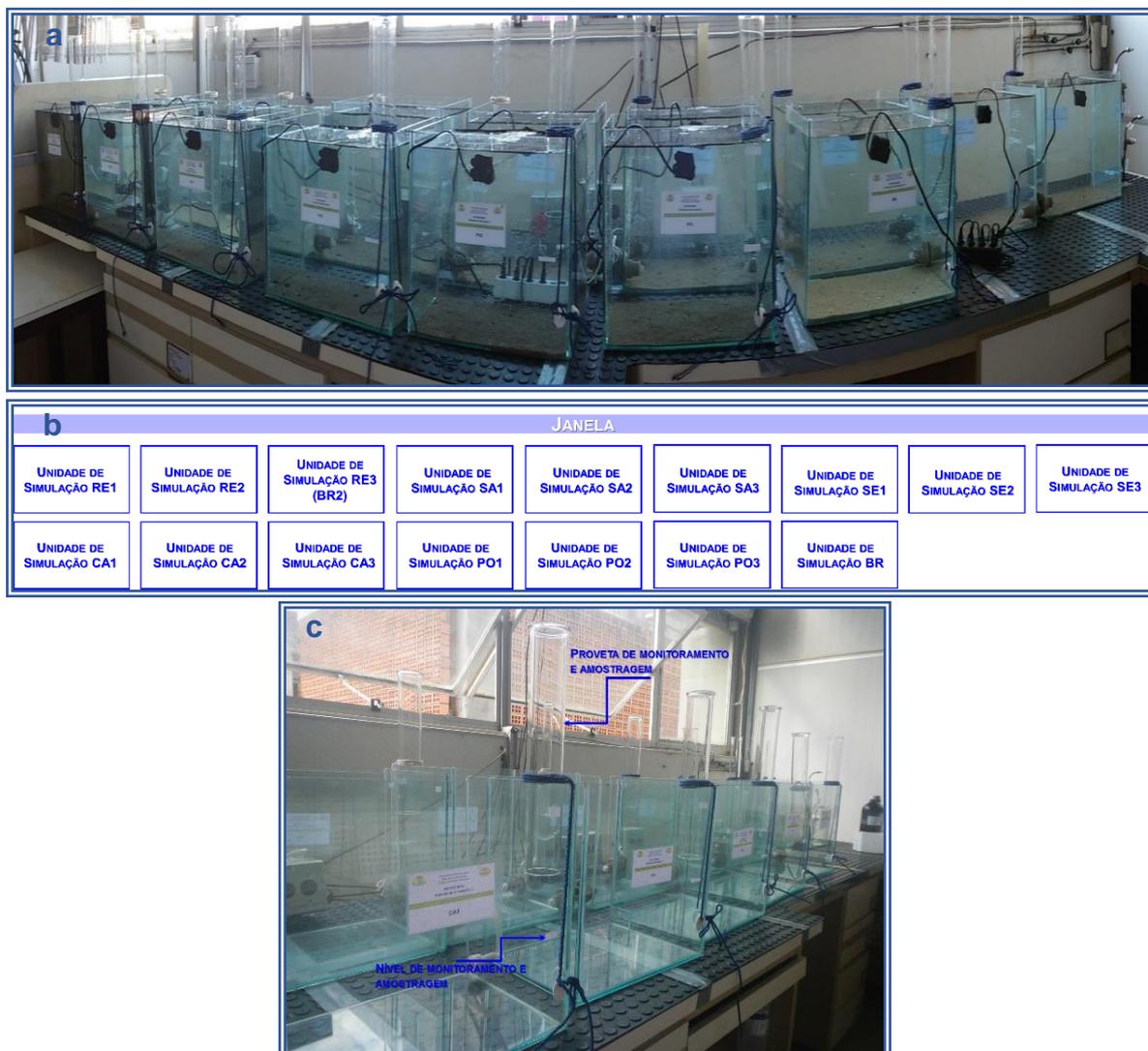
Figura 33 – Unidade de simulação (mesocosmos) dos testes de intemperização do petróleo: a: dimensões das unidades de simulação; b: exemplo da disposição da bomba de aeração no interior do mesocosmos; c: exemplo da localização da bomba de aeração no interior mesocosmos



Fonte: A autora (2015).

As unidades de simulação foram dispostas em duas filas, perto das janelas, com aeração e luminosidade natural. A fim de garantir as condições intempéricas naturais, a área disponibilizada para os testes foi isolada e as janelas mantidas abertas para permitir a circulação de ar e radiação solar indireta. Com o propósito de facilitar o monitoramento e amostragem, foi adaptado um sistema tipo proveta de vidro, por onde se inseriam as sondas para medir os parâmetros físico-químicos e para a tomada das alíquotas de água. As medições e amostragem foram feitas sempre na mesma profundidade, ou nível da coluna de água, dentro de cada unidade de simulação (Figura 34).

Figura 34 – Unidades de simulação dos testes de intemperização do petróleo: a, b: panorâmica das unidades de simulação na bancada, para garantir a reprodutibilidade dos fatores intempéricos de cada experimento; c: imagem do sistema em vidro tipo proveta, disposto para o monitoramento dos parâmetros físico-químicos e amostragem da água, com o respectivo indicador de profundidade marcado em cada mesocosmos



Fonte: A autora (2015).

4.2.2 Desenho amostral

Para dar cumprimento aos objetivos propostos na pesquisa, foram realizadas amostragens a cada dez dias, no turno da manhã, tomando-se alíquotas das matrizes água e petróleo, em cada unidade de simulação. O horário foi estabelecido tentando-se manter os padrões de temperatura e luminosidade, no momento da manipulação dos mesocosmos.

A fim de se manter o nível da água em cada unidade de simulação, devido às perdas por evaporação, e manter quase constante a salinidades entre amostragens, adicionou-se água tipo I. Em cada amostragem foi programada uma réplica amostral

(Tabela 5), como parte do protocolo de qualidade analítica, conforme detalhado na seção 4.5.

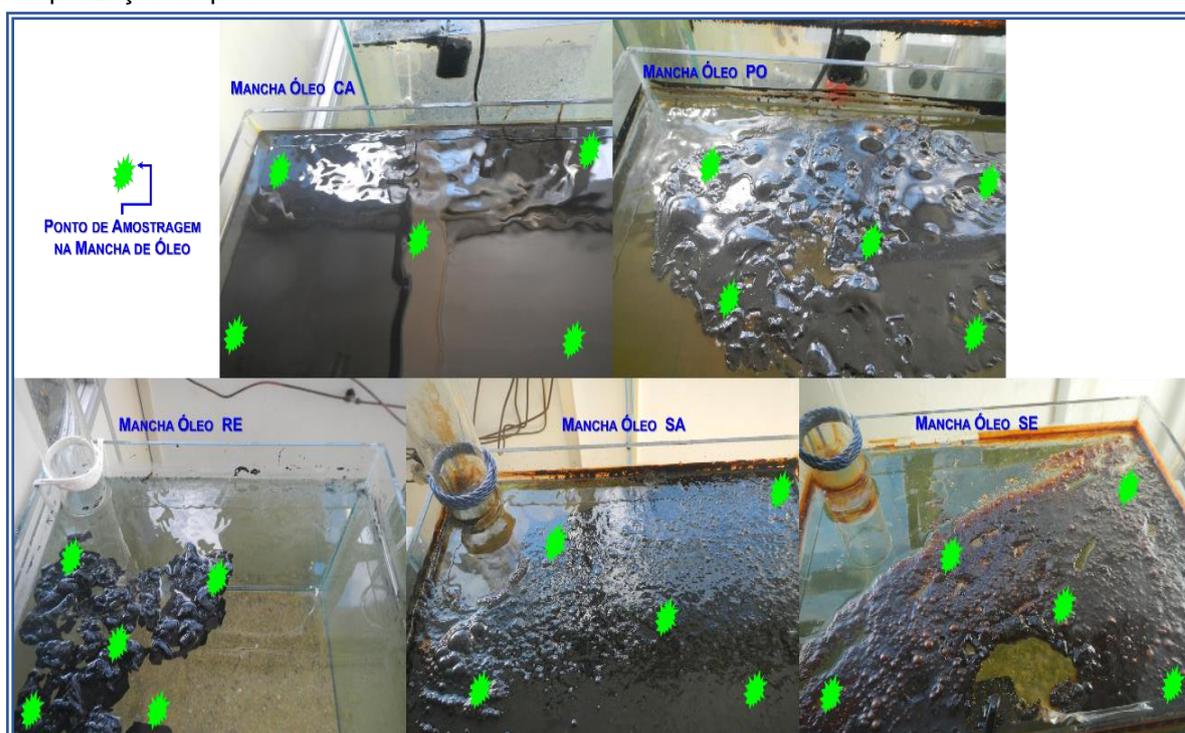
Tabela 5 – Desenho amostral dos testes de intemperização do petróleo: A: amostra de água; P: amostra de óleo degradado. A unidade de simulação RE3 corresponde ao branco 2

UNIDADE SIMULAÇÃO	t	0		3		5		10		20		30		40		50		60		70		80		90		100		110		120		130		140		150		160		170		180						
		A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P	A	P					
1	CA1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓				
2	CA2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
3	CA3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
4	PO1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
5	PO2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
6	PO3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
7	RE1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
8	RE2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
9	RE3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
10	SA1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
11	SA2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
12	SA3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
13	SE1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
14	SE2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
15	SE3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
16	BR	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
REPLICATA AMOSTRAL				CA1		CA2		CA3		PO1		PO2		PO3		RE1		RE2		RE3		SA1		SA2		SA3		SE1		SE2		SE3		BR		CA1		CA3		CA3		PO1						

Fonte: A autora (2015).

Em cada tempo amostral, foram coletados um litro de água e aproximadamente 200 mg de petróleo degradado, em cinco pontos da mancha de óleo na superfície do mesocosmos, segundo sua morfologia, como é apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Exemplo da disposição dos pontos de amostragem do óleo degradado para os testes de intemperização do petróleo



Fonte: A autora (2015).

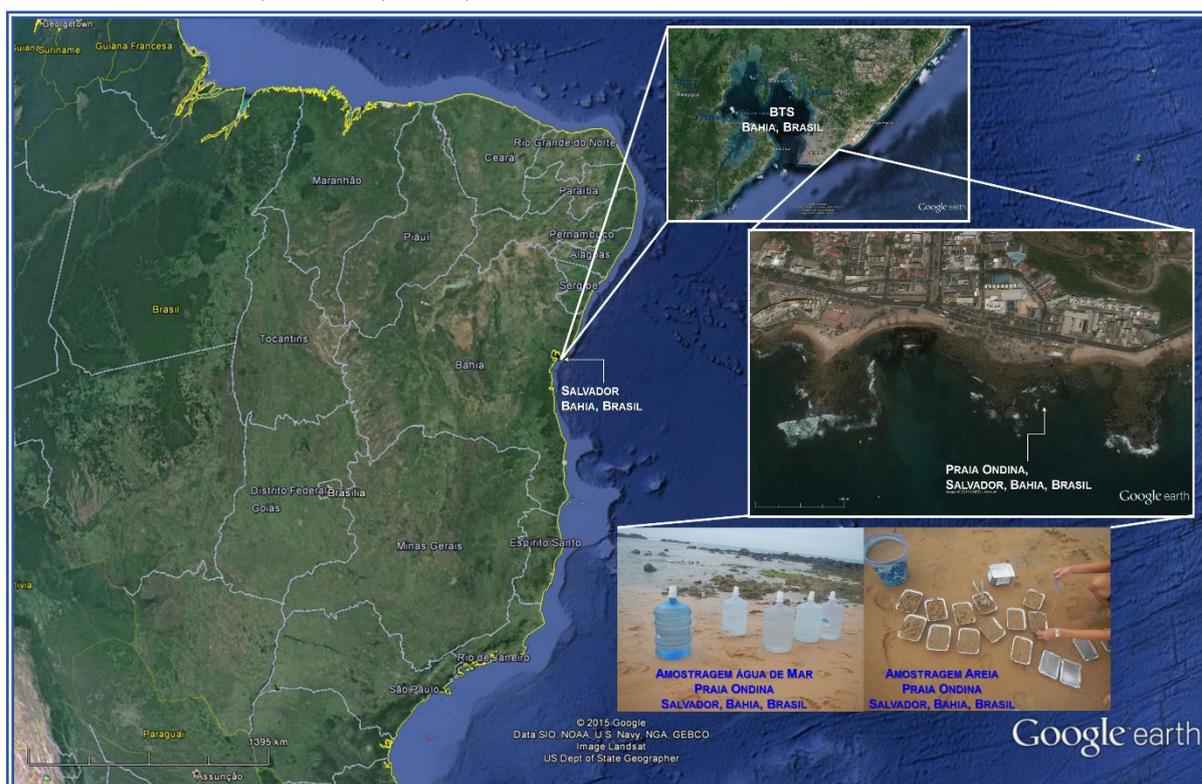
4.2.3 Montagem dos experimentos

Em 21 de outubro do 2014 foram iniciadas as atividades experimentais da pesquisa. O protocolo de montagem dos testes incluiu duas fases, a saber: amostragem de água do mar e areia; e montagem das unidades de simulação.

4.2.3.1 Amostragem de água do mar e areia

A seleção do local de amostragem, foi baseada nas condições morfológicas da praia e de maré, semelhantes aos objetivos da pesquisa (condições de mar aberto). Sendo assim, foi escolhida para a coleta de areia e de água do mar, a praia localizada no bairro de Ondina, Salvador, Bahia, Brasil (Figura 36).

Figura 36 – Local de amostragem da água do mar e de areia para os testes de intemperização d do petróleo. Praia Ondina, Salvador, Bahia, Brasil. BTS: Baía de Todos os Santos



Fonte: Adaptado do Google Earth, pela autora (2015).

A coleta, tanto para a montagem dos experimentos, como para repor o nível de água nas unidades de simulação, foi feita durante a maré cheia, no turno da manhã, no intuito de se manter um protocolo para todas as amostragens posteriores.

4.2.3.2 Montagem das unidades de simulação

A montagem de cada unidade de simulação dos experimentos de intemperização do petróleo, implicou nas seguintes fases:

- ✓ Adição do volume de água do mar (28 L);
- ✓ Pesagem e adição de areia (3% m/m da massa da água do mar);
- ✓ Pesagem e adição de óleo cru (0,5% m/m da massa da água do mar);
- ✓ Início da aeração artificial;
- ✓ Monitoramento dos parâmetros físico-químicos para o tempo zero.

A Figura 37 expõe imagens da montagem dos experimentos.

Figura 37 – Fases da montagem de cada unidade de simulação dos experimentos de intemperização do petróleo

a, b: Adição do volume de água do mar (28 L)



c, d: Adição de areia (3% m/m)



Continuação da Figura 37

e, f, g, h: Adição de óleo cru (0,5% m/m)



i, j: Monitoramento dos parâmetros físico-químicos para o tempo zero



Fonte: A autora (2015).

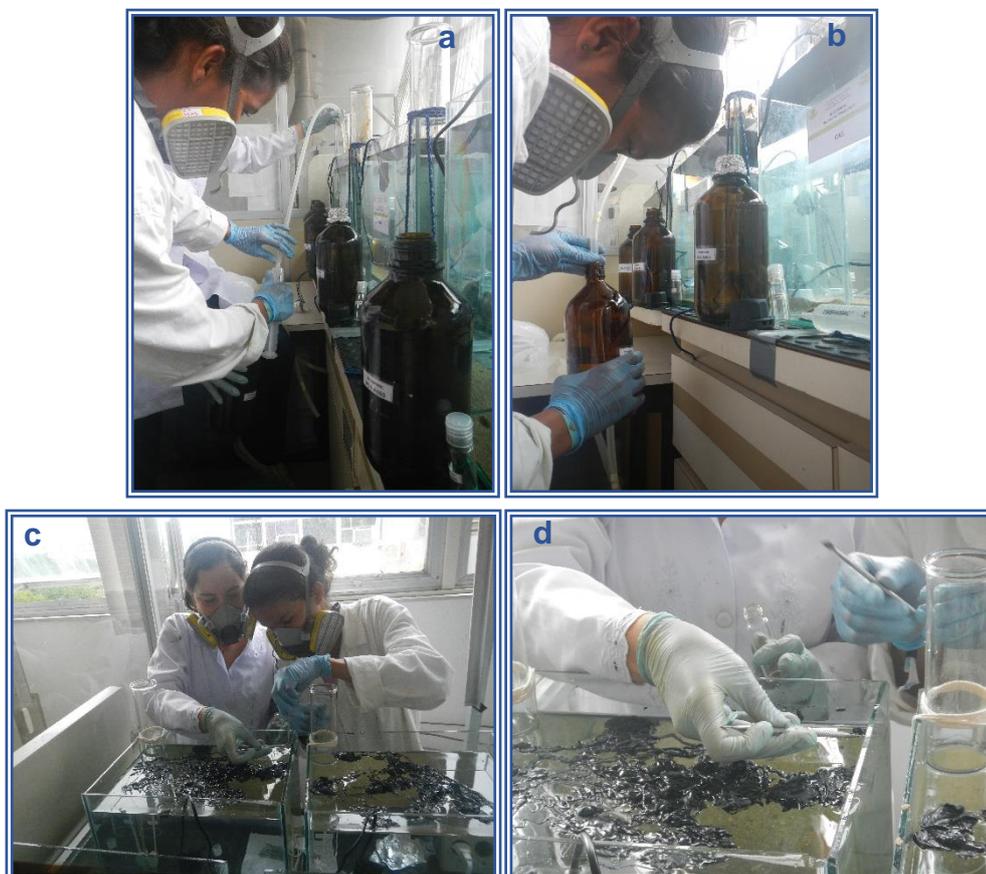
4.3 AMOSTRAGEM

Foram realizadas vinte e uma amostragens, nos tempos 0, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 e 180 dias (Tabela 5). Nesses tempos também foram monitorados os seguintes parâmetros físico-químicos:

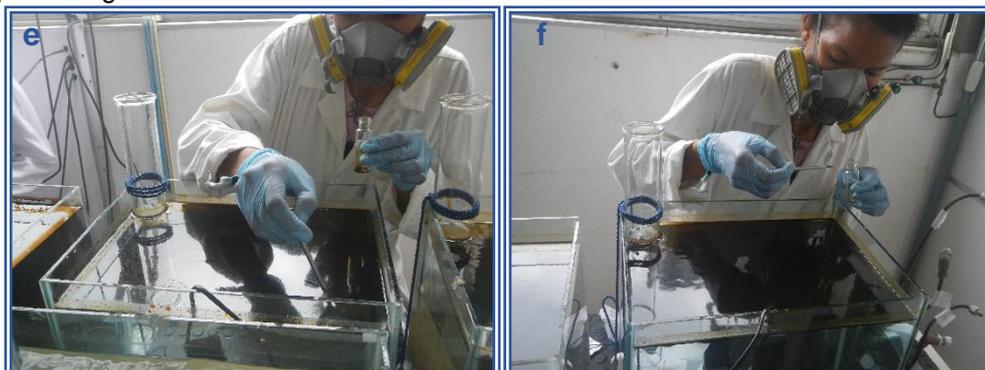
- ✓ Oxigênio dissolvido, usando-se um medidor de O.D. microprocessado, portátil, com precisão de $\pm 0,05\%$;
- ✓ Eh, medida efetuada com medidor de Eh portátil, digital, com precisão de 0,01 unidades de Eh;
- ✓ pH, medida efetuada com medidor de pH portátil, digital, com precisão de 0,01 unidades de pH;
- ✓ Salinidade usando-se um refratômetro manual, com precisão de $\pm 0,5$;
- ✓ Temperatura, usando-se termômetro acoplado ao oxímetro, com precisão de $\pm 0,5$ °C.

Em cada monitoramento e amostragem, se tomaram alíquotas de 1L de água e aproximadamente 200 mg do óleo superficial intemperizado, em recipientes apropriados, para posteriores análises geoquímicas, como é mostrado nas Figuras 35 e 38.

Figura 38 – Amostragem de água e óleo, durante os testes de intemperismo do petróleo: a, b: exemplo da amostragem de água, nas unidades de simulação; c, d, e: exemplo da amostragem de petróleo intemperizado, nas unidades de simulação



Continuação da Figura 38



Fonte: A autora (2015).

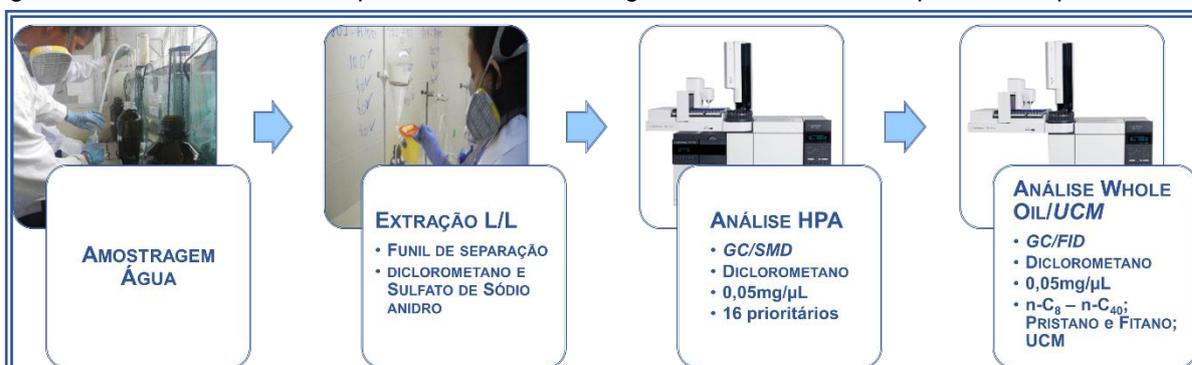
4.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Após cada amontragem, as amostras de água foram preservadas em refrigeração a -5 °C, até serem analisadas. As amostras de petróleo intemperizado, se mantiveram refrigeradas até serem processadas. O tratamento e rotas analíticas para as matrizes de água do mar e óleo, seguiram os protocolos estabelecidos pelo LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA, segundo rotinas analíticas da geoquímica do petróleo e ambiental.

4.4.1 Análise da matriz água do mar

As análises abrangeram a fase solúvel em diclorometano presente nas amostras de água. Não foi necessário a inclusão de nenhum pré-tratamento para essa matriz (OWENS; TAYLOR; PARKER; 2007). A Figura 39 mostra as etapas do protocolo analítico, estabelecido para as amostras de água.

Figura 39 – Protocolo analítico para as amostras de água, dos testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

Com o intuito de melhor se avaliar a metodologia de extração dos componentes orgânicos presentes em amostras de água do mar, foram programados testes analíticos

usando-se cartuchos para extração em fase sólida. Os resultados obtidos para HPAs foram satisfatórios, mas não ocorreu o mesmo para os componentes relacionados com os HTP. Isto está provavelmente relacionado ao tipo de cartucho disponível para as provas analíticas, que têm afinidade com componentes polares. Por questões de custo/benefício e tempo da pesquisa, tomou-se a decisão de usar a extração líquido/líquido para a presente pesquisa, metodologia disponível no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA. Os métodos analíticos empregados para as amostras de água, proveniente das unidades de simulação dos testes de intemperismo do petróleo, são descritos na Tabela 6.

4.4.2 Análise do petróleo original e intemperizado

As amostras de óleo cru original (tempo zero), foram mantidas na geladeira até o dia da montagem dos experimentos. Tomou-se alíquotas em frascos âmbar de vidro de 10mL, para a sua caracterização geoquímica, segundo o protocolo descrito nas seções anteriores (OWENS; TAYLOR; PARKER; 2007; STOUT; WANG, 2007).

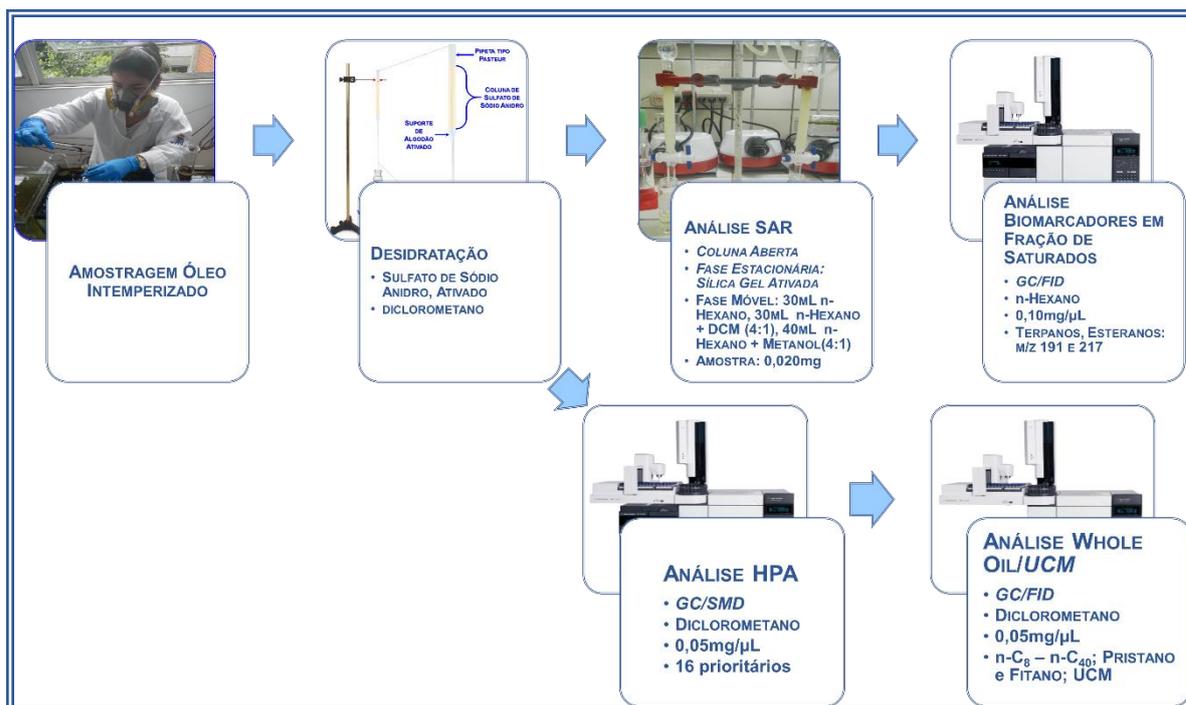
As amostras de petróleo intemperizado foram mantidas em geladeira, até serem iniciadas as análises. Como pré-tratamento, as amostras de petróleo foram desidratadas em coluna de sulfato do sódio ativado. A Figura 40 mostra as etapas do protocolo analítico estabelecido.

Tabela 6 – Métodos analíticos para as amostras de água dos testes de intemperismo do petróleo

MÉTODO ANALÍTICO	NORMA	LDQ	PADRÃO	EQUIPAMENTO	DESCRIÇÃO
EXTRAÇÃO LÍQUIDO / LÍQUIDO	LEPETRO / NEA REVILL et al. (2007)	NÃO APLICA	NÃO APLICA	Rota-evaporador BÜCHI®, Ref. R-210	Alíquota de 750 mL e adicionando quatro extrações sucessivas com 100 mL, 40 mL, 40 mL e 40 mL de diclorometano. Para reter as prováveis gotículas de água ainda presentes no solvente de extração, a amostra foi passada por funil de filtração contendo sulfato de sódio ativado. A amostra foi concentrada em rota-evaporador até 1 mL e logo transferida a vial de 2 mL. Finalmente a amostra do vial, foi pesada e logo aferida com diclorometano a uma concentração de 0,005 mg/µL para a posterior análise cromatográfica de HPA, HTP e UCM. Dependendo da massa quantificada para cada EOAD, com algumas amostras, foi preciso usar inserto para vials, com capacidade de 100 µL.
HPA EM ÁGUA	WANG et al. (2013); REVILL et al. (2007); WANG e STOUT (2007); WANG et al. (2002); WANG et al. (1999)	1 ppb	PAH-MIX: Z-014G, Lote # 213051413 da marca ACCUSTANDARD® (validade: 30 de maio de 2015)	Cromatógrafo acoplado a detector de massas da marca AGILENT®, modelo GC/SMD - 7890B/5977A, NIST 2011 MS Library (G1033A).	Curva de calibração, no intervalo de 5,0 ppb – 4000 ppm, As amostras foram dissolvidas em diclorometano a uma concentração de 0,05 mgEOAD /µLDCM. As condições cromatográficas, são descritas no ANEXO 1, Tabela 24.
HTP E UCM EM ÁGUA	WANG et al. (2013); REVILL et al. (2007); WANG e STOUT (2007); SNAPE et al. (2005); TRINDADE et al. (2005); WANG et al. (2002); WANG et al. (1999)	Ver ANEXO 1, Tabela 25	DRH-008S-R2, Hydrocarbon Window Defining Standard, 35 Compounds. Lote # B9030204, da marca ACCUSTANDARD® (validade: 16 de março de 2019)	Cromatógrafo com detector de ionização de chama, da marca AGILENT®, modelo GC/FID - 7890B	Uma concentração de 50 ppm (50000 ppb). As amostras foram dissolvidas em diclorometano a uma concentração de 0,05 mgEOAD /µLDCM. As condições cromatográficas, são descritas no ANEXO 1, Tabela 25.

Fonte: A autora (2015).

Figura 40 – Protocolo analítico para as amostras de óleo intemperizado dos testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

Os métodos analíticos empregados para amostras de óleo cru original (tempo zero) e petróleo intemperizado, proveniente das unidades de simulação dos testes de intemperismo do petróleo, são descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Métodos analíticos para as amostras de petróleo dos testes de intemperismo do petróleo

MÉTODO ANALÍTICO	NORMA	LDQ	PADRÃO	EQUIPAMENTO	DESCRIÇÃO
BIOMARCADORES SATURADOS	STOUT; WANG (2007); PETERS; WALTERS; MOLDOWAN (2005); WANG et al. (2003); WANG; FINGAS (1995)	Não se aplica	Ts, Tm, Oleanano e Gamacerano, da marca <i>CHIRON</i> ®, (REF. C2635.27-1UG 55199-72-9, C2639.27-5UG 51271-94-4, C0696.2-KIT e C2646.30-10UG 559-65-9, respectivamente).	Cromatógrafo acoplado a detector de massas da marca <i>AGILENT</i> ®, modelo GC/MS - 7890B/5977A, NIST 2011 MS Library (G1033A).	<p>O protocolo analítico incluiu a verificação dos tempos de retenção dos íons fragmento 191, para os compostos Ts, Tm, Oleanano e Gamacerano, usando-se padrões certificados.</p> <p>As amostras foram dissolvidas em n-Hexano a uma concentração de 0,1 mg/μL.</p> <p>As condições cromatográficas são descritas no ANEXO 1, Tabela 26.</p> <p>O método está programado para identificar os terpanos e os esteranos, monitorados nos íons massa m/z191 e m/z217 e listados no ANEXO 2.</p>
CROMATOGRAFIA LIQUIDA SAR	Não se aplica	Não se aplica	Não se aplica	Capela de exaustão Rota-evaporador <i>BÜCHI</i> ®, Ref. R-210	<p>Tomou-se uma coluna de vidro, de 15cm de altura e empacotou-se com 10cm de Sílica Gel (previamente ativada, durante 4 h, a 550 °C). As frações eluíram-se seguindo a seguinte sequência:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Fração de Hidrocarbonetos Saturados: 30 mL de n-Hexano; ➤ Hidrocarbonetos Aromáticos: 30 mL Mistura 4:1 de n-Hexano e Diclorometano; ➤ Compostos NSO: 40 mL Mistura 4:1 de Diclorometano e Metanol. <p>As frações obtidas foram concentradas até 1 mL de solvente em rota-evaporador e logo transferidas a vial de 2 mL. As frações dos vials, foram secas em capela, numa caixa coberta, para evitar efeitos da luz. Finalmente, quantificou-se cada fração a peso constante.</p> <p>O ANEXO 1, Figura 100, mostra aspectos da eluição das frações SAR.</p>
DESIDRATAÇÃO DAS AMOSTRA DE ÓLEO INTEMPERIZADO	Não aplica	Não aplica	Não aplica	Capela de exaustão Rota-evaporador <i>BÜCHI</i> ®, Ref. R-210	<p>Cada amostra de óleo intemperizado foi dissolvida com diclorometano analítico, para homogeneizá-la. Logo, a amostra foi eluída com diclorometano através de uma coluna de sulfato de sódio anidro ativado (ANEXO 1, Figura 99). Para ativá-lo, o sulfato foi colocado em mufla, a 500 °C, por quatro horas; depois foi mantido em dessecador até o processo de desidratação.</p> <p>Uma vez desidratadas as amostras foram mantidas na capela para total evaporação do solvente (peso constante da massa desidratada); em seguida as amostras foram conservadas em geladeira, a 4 °C, para as posteriores análises.</p>
FLUIDEZ	ASTM D-97	1 °C	Não se aplica	Fluidímetro <i>ISL</i> ®, Série: Modelo CPP 5Gs	O teste do ponto de fluidez (<i>Pour point</i>) é a menor temperatura na qual o produto continua a fluir.

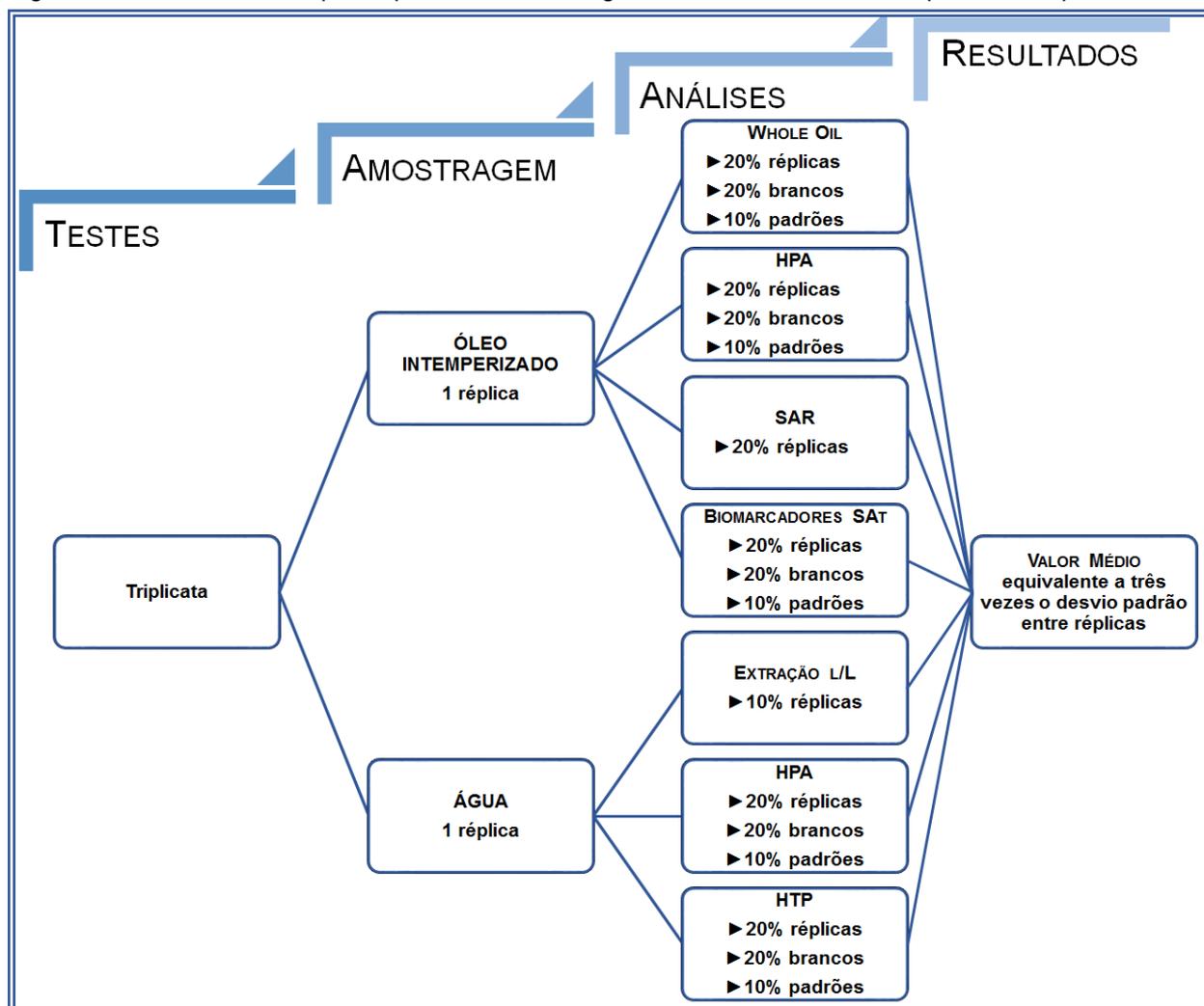
MÉTODO ANALÍTICO	NORMA	LDQ	PADRÃO	EQUIPAMENTO	DESCRIÇÃO
Continuação da Tabela 7					
GRAU API E DENSIDADE	ASTM d-4052	1 mg/L; 1 °API	Não se aplica	Densímetro VIDA®, Série: Modelo Vida 40H	O <i>U-tube</i> oscilando é uma técnica para determinar a densidade de líquidos e gases com base em uma medição eletrônica da frequência de oscilação, na qual é calculado o valor da densidade. O medidor de densidade VIDA está equipado com um <i>U-tube</i> de metal vertical e oscilante.
HPA EM ÓLEO	TURNER et al. (2014); WANG et al. (2013); WANG e STOUT (2007); WANG et al. (2003); WANG et al. (2002); WANG et al. (1999); WANG; FINGAS (1995)	1 ppb	PAH-MIX: Z-014G, Lote # 213051413 da marca ACCUSTANDARD® (validade: 30 de maio de 2015),	Cromatógrafo acoplado a detector de massas, marca AGILENT®, modelo GC/SMD - 7890B/5977A, NIST 2011 MS Library (G1033A).	Curva de calibração, no intervalo de 5,0 ppb – 4000 ppm. As amostras foram dissolvidas em diclorometano a uma concentração de 0,05 mgMOS/μLDCM. As condições cromatográficas são descritas no ANEXO 1.
WHOLE OIL E UCM	TURNER et al. (2014); WANG et al. (2013); WANG e STOUT (2007); SNAPE et al. (2005); TRINDADE et al. (2005); WANG et al. (2003); WANG et al. (2002); WANG et al. (1999); WANG; FINGAS (1995)	Ver ANEXO 1, Tabela 25	DRH-008S-R2, Hydrocarbon Window Defining Standard, 35 Compounds. Lote # B9030204, da marca ACCUSTANDARD® (validade: 16 de março de 2019)	Cromatógrafo com detector de ionização de chama, da marca AGILENT®, modelo GC/FID - 7890B	Uma concentração de 50 ppm (50000 ppb). As amostras foram dissolvidas em diclorometano a uma concentração de 0,05 mgMOS/μLDCM. As condições cromatográficas são descritas no ANEXO 1, Tabela 25.

Fonte: A autora (2015).

4.5 PROTOCOLO DE RÉPLICAS

Das amostras geradas dos testes de intemperismo do petróleo, foram planejadas réplicas para cada fase experimental e analítica. A Figura 41 ilustra as réplicas, brancos e padrões realizados durante as diversas etapas da pesquisa.

Figura 41 – Protocolo de réplicas para as amostras geradas nos testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

4.6 TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS

Os dados foram analisados, de forma comparativa, com resultados da literatura, sendo também submetidos a tratamento estatístico, tendo como base a Estatística Multivariada aplicada a estudos e pesquisas ambientais (FERNÁNDEZ-VARELA et al., 2008; CHRISTENSEN; TOMASI, 2007, 2007-1; FINGAS, 1995; SEBASTIÃO; SOARES, 1995). Para alcançar o objetivo proposto, além da utilização

das análises estatísticas descritivas, será utilizado também o aplicativo *Statistica* para *Windows*, versão 7.0 da *Statsoft Inc.* Sendo assim, as etapas desenvolvidas no tratamento estatístico dos dados serão as seguintes:

- ✓ Análise descritiva para identificação de valores discrepantes, a partir do desvio padrão;
- ✓ Utilização de testes para a verificação das diferenças estatisticamente significativas entre os valores obtidos de cada análise, avaliando-se a possibilidade de emprego de dados em conjunto;
- ✓ Análise de Componentes Principais;
- ✓ Diagramas de estrela, dendrogramas e gráficos XY;
- ✓ Análise descritiva dos cromatogramas e fragmentogramas;
- ✓ Análise descritiva dos dados em conjunto;
- ✓ Interpretação geoquímica da transformação intempéricas no tempo, para os biomarcadores do petróleo;
- ✓ Modelagem paramétrica no tempo, do intemperismo dos biomarcadores do petróleo.

Este capítulo tem como escopo apresentar os resultados obtidos, e expor a análise e discussão dos mesmos, fundamentadas em critérios científicos e interpretação geoquímica dentro do intuito da pesquisa.

Os gráficos apresentados para cada variável, correspondem ao valor médio das réplicas, conforme exposto na Figura 39, da seção 4.5. Amostras que exibiram valores três vezes maior do que o desvio padrão das réplicas, não foram incluídas nas análises dos dados.

Todas as concentrações são mostradas em ppb (partes por bilhão), em relação massa/volume ($\mu\text{g/L}$, análises feitas na matriz água) ou massa/massa ($\mu\text{g/Kg}$, análises feitas para a matriz óleo).

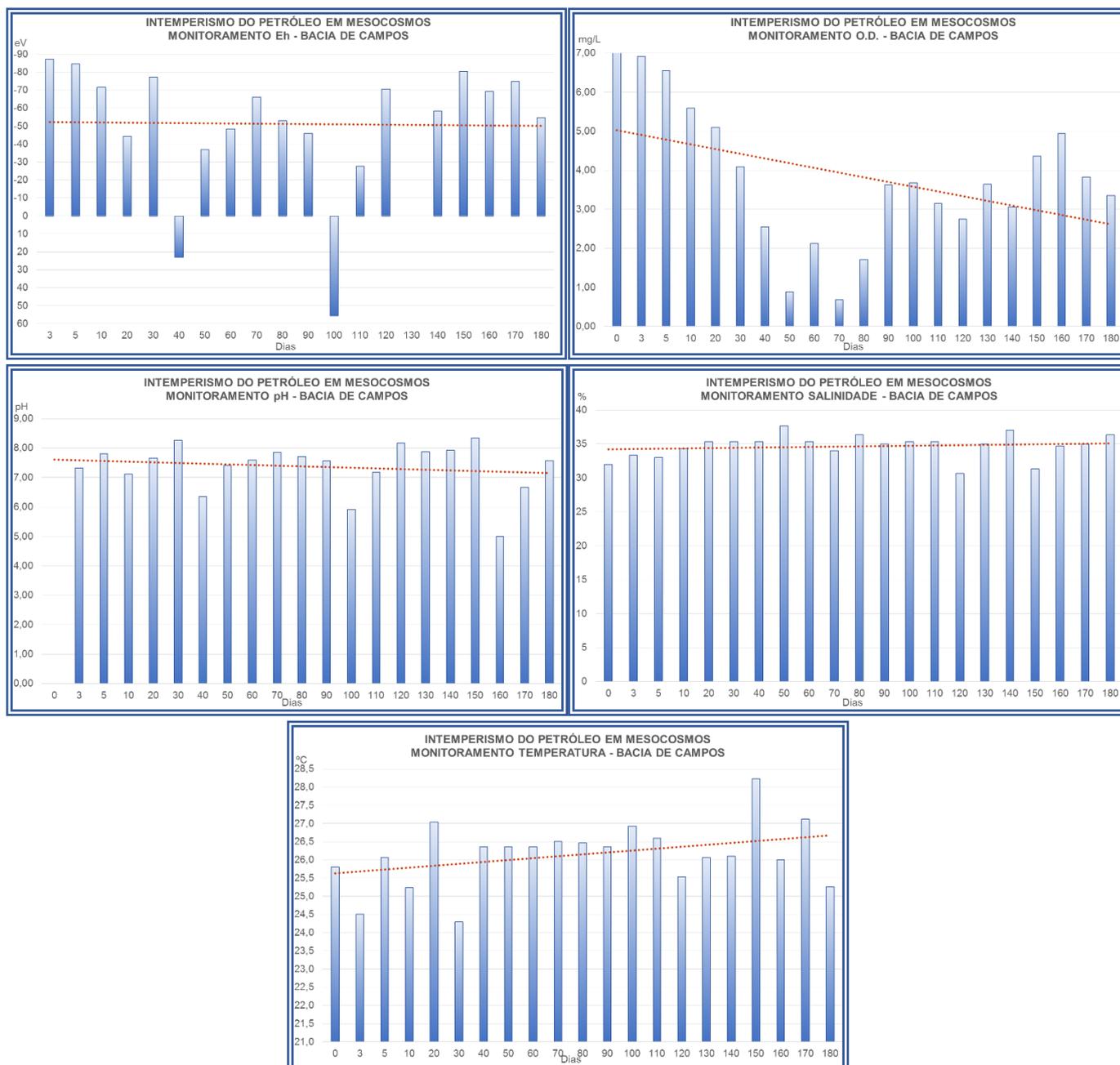
5.1 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA *IN SITU*

Parâmetros físico-químicos *in situ* foram medidos, como fase inicial de cada monitoramento, segundo o descrito na seção 4.3. Os resultados e a análise e interpretação, serão mostrados por tipo de óleo. No final será feita uma análise global dos dados obtidos.

5.1.1 Testes no petróleo da Bacia de Campos

Os valores monitorados para os parâmetros físico-químicos *in situ*, nos testes da Bacia de Campos, apresentaram decréscimo para o oxigênio dissolvido (O.D.); para o pH e para o Eh, ocorreram pequenas variações que não tiveram diferenças estatisticamente significativas; a salinidade, mostrou-se constante durante os experimentos; finalmente, a temperatura apresentou elevação relativa de valores, para o período dos experimentos. Os gráficos com as linhas de tendência, são mostrados na Figura 42.

Figura 42 – Monitoramento *in situ* dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para o petróleo da Bacia de Campos



Fonte: A autora (2015).

5.1.2 Testes no petróleo da Bacia Potiguar

Os valores monitorados para os parâmetros físico-químicos *in situ*, nos testes usando petróleo da Bacia Potiguar, apresentaram decréscimo para o Eh, para o oxigênio dissolvido (O.D.) e para o pH. A salinidade e a temperatura aumentaram seus valores durante o período dos experimentos. Os gráficos com as linhas de tendência, são mostrados na Figura 43.

Figura 43 – Monitoramento *in situ* dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para o petróleo da Bacia Potiguar



Fonte: A autora (2015).

5.1.3 Testes no petróleo da Bacia do Recôncavo

Os valores monitorados para os parâmetros físico-químicos *in situ* nos testes usando petróleo da Bacia do Recôncavo, apresentaram decréscimo para o Eh, para o oxigênio dissolvido (O.D.) e para o pH. A salinidade e a temperatura sofreram aumento em seus valores, durante o período dos experimentos. Os gráficos com as linhas de tendência, são mostrados na Figura 44.

Figura 44 – Monitoramento *in situ* dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para o petróleo da Bacia do Recôncavo

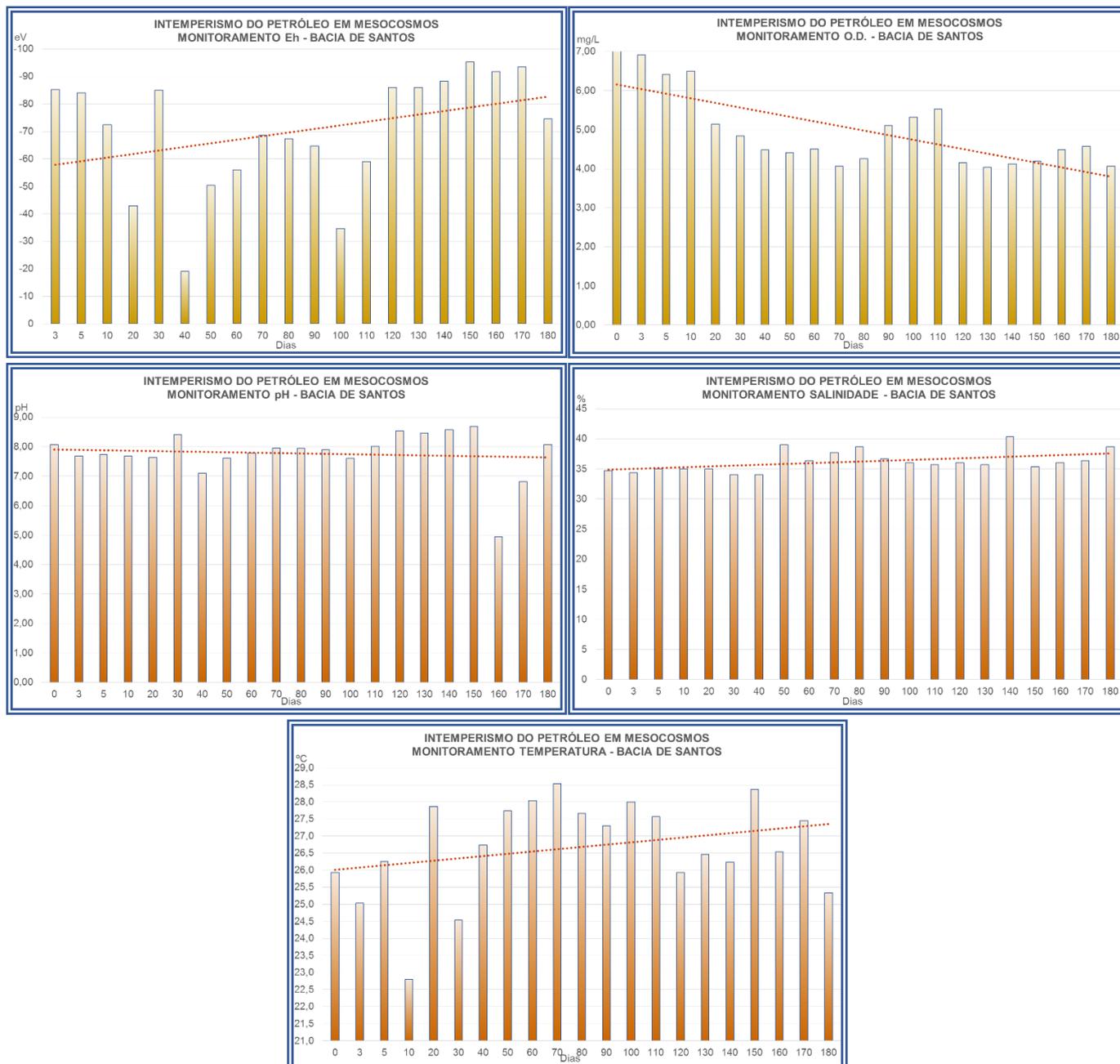


Fonte: A autora (2015).

5.1.4 Testes no petróleo da Bacia de Santos

Os valores monitorados para os parâmetros físico-químicos *in situ*, nos testes usando petróleo da Bacia de Santos, apresentaram decréscimo para o oxigênio dissolvido (O.D.). O Eh e a temperatura mostraram um aumento durante o período dos experimentos. O pH e a salinidade exibiram-se com variações inexpressivas estatisticamente. Os gráficos com as linhas de tendência, são mostrados na Figura 45.

Figura 45 – Monitoramento *in situ*, dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para o petróleo da Bacia de Santos

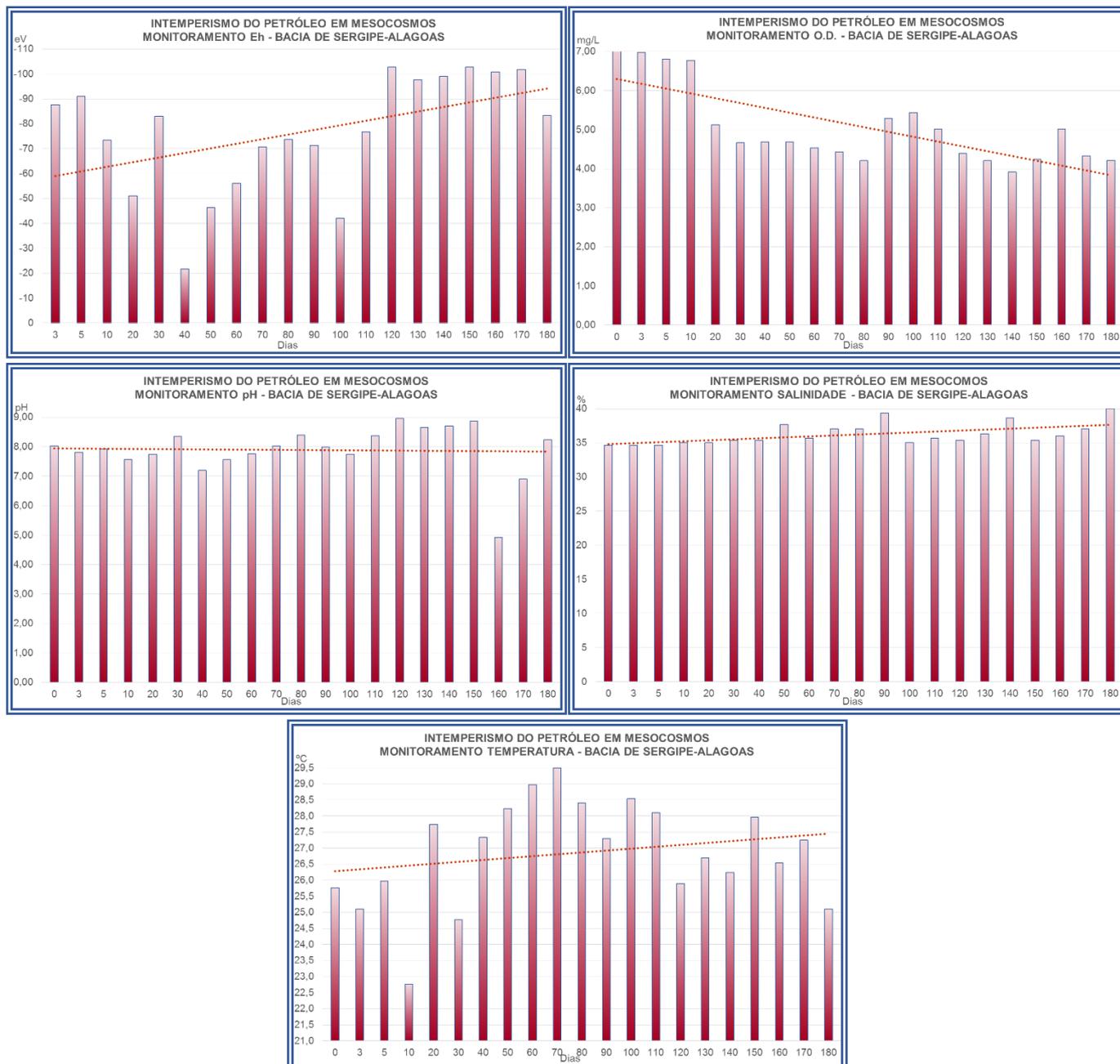


Fonte: A autora (2015).

5.1.5 Testes no petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas

Os parâmetros físico-químicos monitorados *in situ* nos testes usando petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas, evidenciaram que o Eh, a temperatura e a salinidade tiveram um aumento, para o período dos experimentos. Verificou-se ainda um decréscimo para o oxigênio dissolvido (O.D.), enquanto que o pH se mostrou com pequenas variações consideradas não significativas estatisticamente. Os gráficos com as linhas de tendência, são mostrados na Figura 46.

Figura 46 – Monitoramento *in situ* dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para o petróleo da Bacia de Sergipe - Alagoas

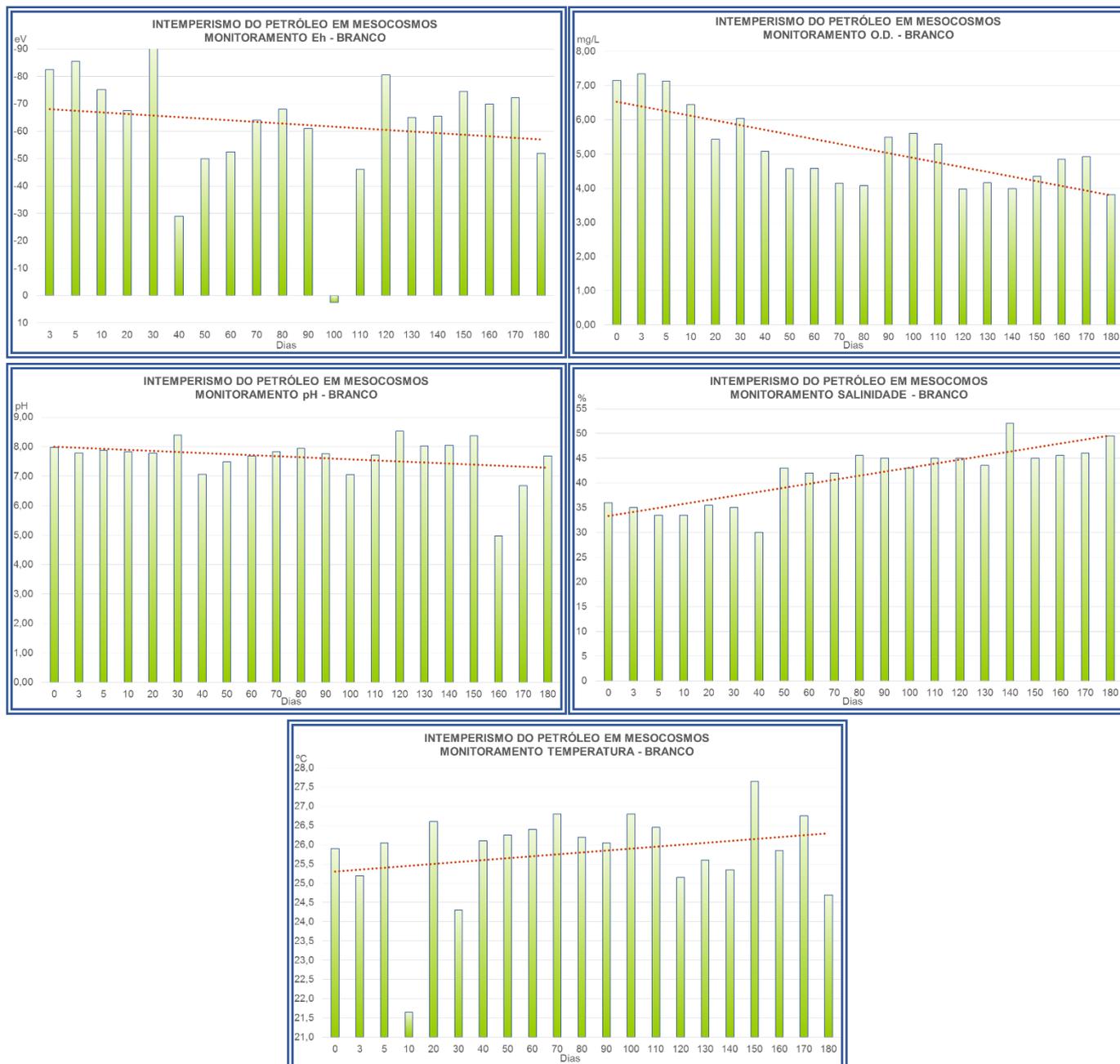


Fonte: A autora (2015).

5.1.6 Brancos

Com relação aos valores monitorados para os parâmetros físico-químicos *in situ* das unidades de simulação, para os Brancos, o Eh, o oxigênio dissolvido (O.D.) e o pH apresentam um decréscimo. A temperatura e a salinidade aumentaram durante o período dos experimentos. Os gráficos com as linhas de tendência, são mostrados na Figura 47.

Figura 47 – Monitoramento *in situ* dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para os brancos dos experimentos



Fonte: A autora (2015).

O comportamento físico-químico dos dados nas unidades de simulação, para os diferentes testes de intemperismo do petróleo, pode ser acompanhado na Figura 48. O ANEXO 3 mostra a estatística descritiva dos dados físico-químicos.

Figura 48 – Monitoramento *in situ*, dos parâmetros físico-químicos Eh, Oxigênio Dissolvido (O.D.), pH, Salinidade e Temperatura, para os testes de intemperismo do petróleo, para todos os experimentos



Fonte: A autora (2015).

5.1.6.1 Eh

O Eh mostrou-se com características redutoras (valores negativos para o Eh, na ordem dos mV), ao longo do tempo dos experimentos, a exceção dos dias 40, 100 e 130, onde foram medidos valores positivos para as unidades de simulação dos petróleos das Bacias de Campos e Potiguar (Figura 48). Frequentemente, observou-se uma notável diminuição do Eh em unidades de simulação. Esse efeito também foi observado nos brancos, fato que poderia se atribuir ao comportamento biológico inerente aos microorganismos presentes na água do mar de cada unidade de simulação. Assim, acredita-se que provavelmente essa microbiota estivesse constantemente consumindo oxigênio para degradação de cada petróleo, o que contribuiu para que o ambiente fosse predominantemente redutor em todos os experimentos.

5.1.6.2 O.D.

O oxigênio dissolvido (O.D.) mostrou um decréscimo em todas as unidades de simulação, incluindo os brancos (Figura 48). Observou-se um leve incremento da concentração de O.D. no período 100 - 120 dias, em todas as unidades, para logo diminuir, e, finalmente, repetir o ciclo.

Dado que os experimentos contemplaram a aeração artificial, e assumindo que o ar gerado por cada bomba é constante no tempo, as variações na concentração do oxigênio podem se relacionar com a demanda (química e bioquímica) deste elemento, em cada unidade de simulação. Outro fator de elevada influência na concentração do O.D. em um ambiente, é a temperatura, tanto no interior de cada unidade de simulação, como no entorno onde foram feitos os testes.

5.1.6.3 pH

Para todas as unidades de simulação, o pH mostrou-se com pequenas variações que não tiveram diferenças estatisticamente significativas (Figura 48). O pH mostrou variações no intervalo de 5,0 a 8,9 unidades de pH, evidenciando ciclos de aumento e diminuição, sincrônicos em todos os testes.

Observou-se uma diminuição brusca, na ordem de unidades de pH, no tempo 160, provavelmente relacionado com algum tipo de processo biogeoquímico que

permitiu a acidificação do meio nesse intervalo de tempo. Acredita-se que, provavelmente, o metabolismo dos componentes do petróleo por parte da microbiota possa ter gerado substâncias de caráter ácido, resultando na diminuição do pH nesse período. Pensa-se ainda que, mesmo no Branco, onde não existia petróleo, esses microorganismos tenham causado reações semelhantes no experimento realizado.

5.1.6.4 Salinidade

Como foi descrito na seção 4.2.2, o nível de água dentro de cada unidade de simulação foi mantido constante com a adição de água tipo I, entre cada intervalo de monitoramento e amostragem.

Para todas as unidades de simulação, a salinidade mostrou-se com pequenas variações. Entretanto, em relação às unidades de simulação dos petróleos das Bacias de Campos, Santos e Sergipe-Alagoas, a salinidade se manteve relativamente constante (Figura 48).

Nas unidades de simulação do petróleo da Bacia do Recôncavo e nos brancos, observou-se um incremento no percentual da salinidade. Esse efeito pode estar relacionado ao comportamento e morfologia da mancha de óleo, no caso das unidades de simulação do petróleo do Recôncavo, e na ausência dela nos brancos, fato que propicia uma maior troca de gases e evaporação da água com o ambiente. Embora tenha-se adicionado água I destilada/deionizada para manter o nível e a concentração de sais, o efeito de evaporação foi maior, devido à área exposta livre da camada de água - ar, que favoreceu a perda de água e consequente concentração de sais no meio, durante o tempo dos experimentos.

5.1.6.5 Temperatura

Em todas as unidades de simulação verificou-se ciclos de queda e elevação na ordem de unidades de temperatura, mas sempre com uma tendência para a elevação deste parâmetro ao longo do período dos testes. Esse fato possivelmente está relacionado à temperatura ambiente do entorno de onde foram feitos os testes, bem como às fases sazonais atravessadas pelo período dos experimentos (dados que não serão inseridos, por estarem fora dos objetivos da pesquisa).

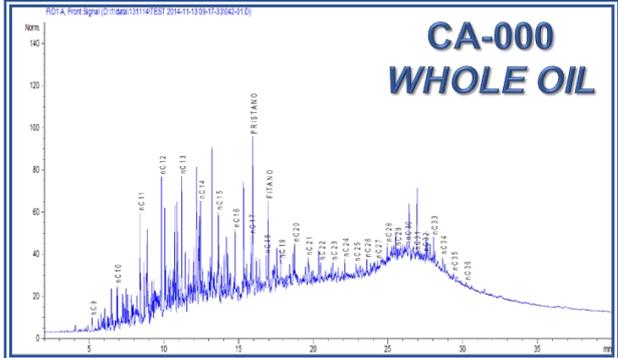
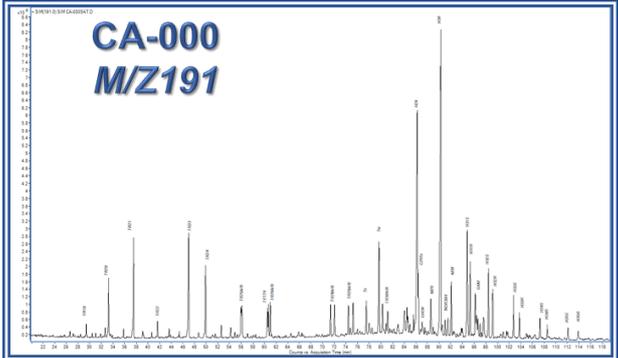
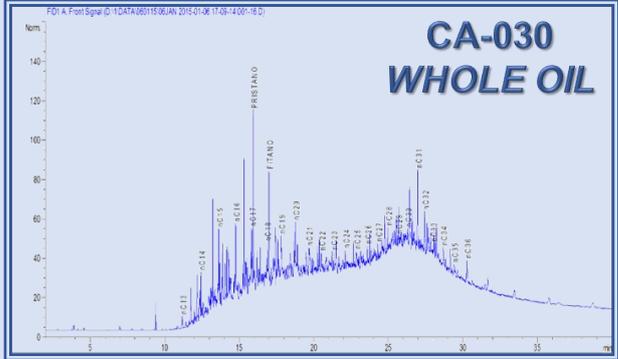
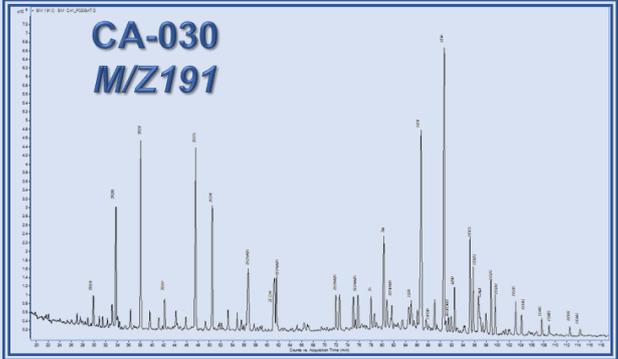
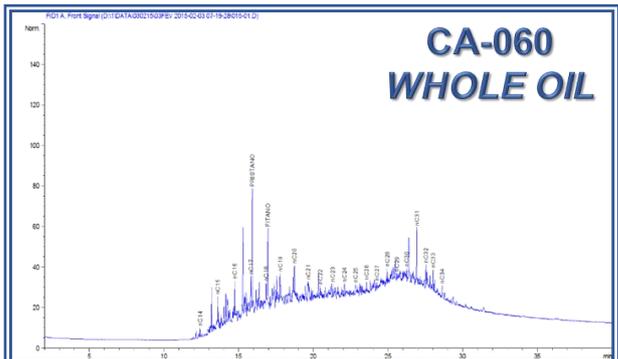
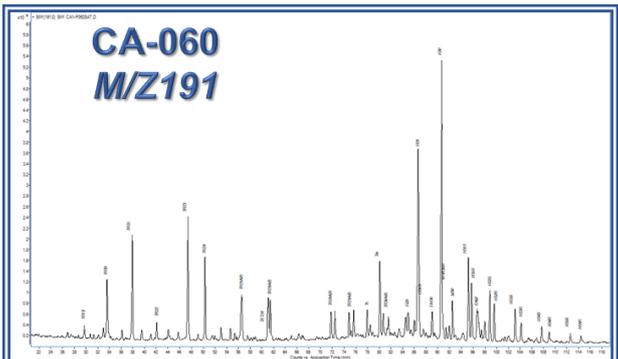
5.2 COMPORTAMENTO DA MANCHA DE PETRÓLEO

Em cada amostragem e monitoramento, tomou-se um registro fotográfico da morfologia da mancha de petróleo, para as diferentes unidades de simulação. A descrição de morfologia será feita com base em critérios qualitativos, observados nos registros fotográficos e na visualização diária, por parte da equipe de pesquisa.

5.2.1 Manchas nas unidades de simulação, provenientes do petróleo da Bacia de Campos

O comportamento da mancha do petróleo da Bacia de Campos, nas três unidades de simulação, não apresentou muita variação, ao longo dos 180 dias de experimento. A mancha manteve-se espalhada na superfície de cada unidade de simulação, impedindo a troca de gases com o ambiente, além de dificultar a penetração da luz natural para a fase aquosa do experimento. A mancha mostrou pequenas mudanças pontuais, como a diminuição da espesura, presença de bolhas de emulsão água/óleo (nos dias 90, 150, 170, 190). Até o final dos testes, a mancha cobriu totalmente a superfície de cada unidade de simulação. A Tabela 8 mostra o comportamento ou evolução da mancha do petróleo da Bacia de Campos, nas unidades de simulação, durante o tempo do experimento de intemperismo do petróleo, junto com os cromatogramas de *whole oil* e *m/z191* para cada tempo, que detalham as alterações geoquímicas apresentadas pelos petróleos intemperizados.

Tabela 8 – Evolução da morfologia da mancha do petróleo e dos perfis cromatográficos da Bacia de Campos, durante os testes de intemperismo

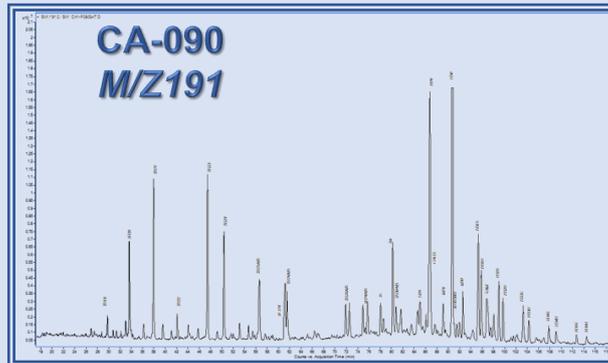
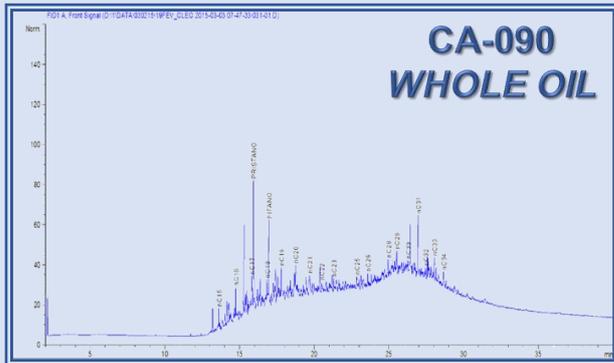
UNIDADE DE SIMULAÇÃO DO PETRÓLEO DA BACIA DE CAMPOS			
DIA	1	2	3
	CROMATOGRAMA <i>WHOLE OIL</i>		CROMATOGRAMA DE MASSAS <i>M/Z191</i>
0			
			
30			
			
60			
			

UNIDADE DE SIMULAÇÃO DO PETRÓLEO DA BACIA DE CAMPOS

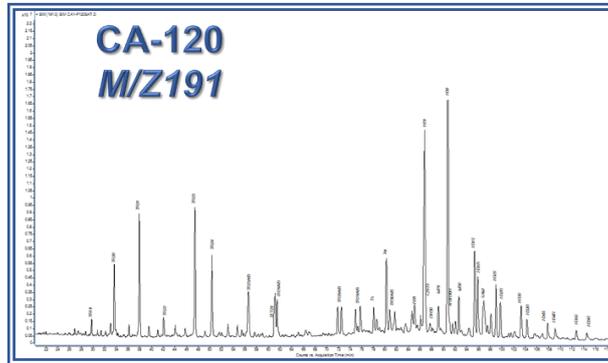
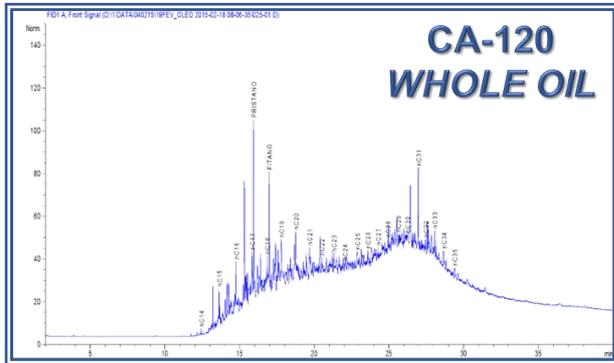
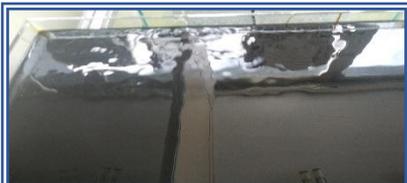
DIA	1	2	3
	CROMATOGRAMA WHOLE OIL		CROMATOGRAMA DE MASSAS M/Z191

Continuação da Tabela 8

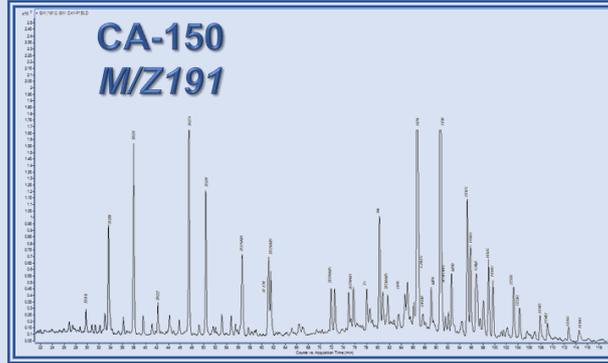
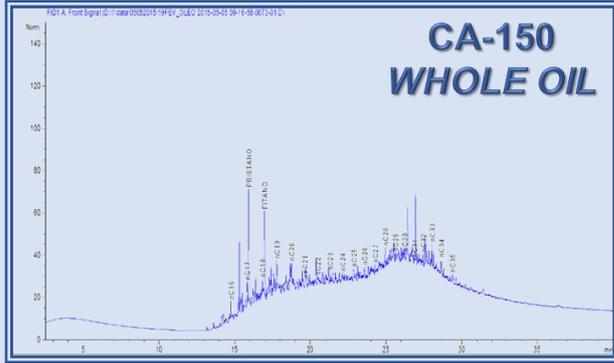
90



120

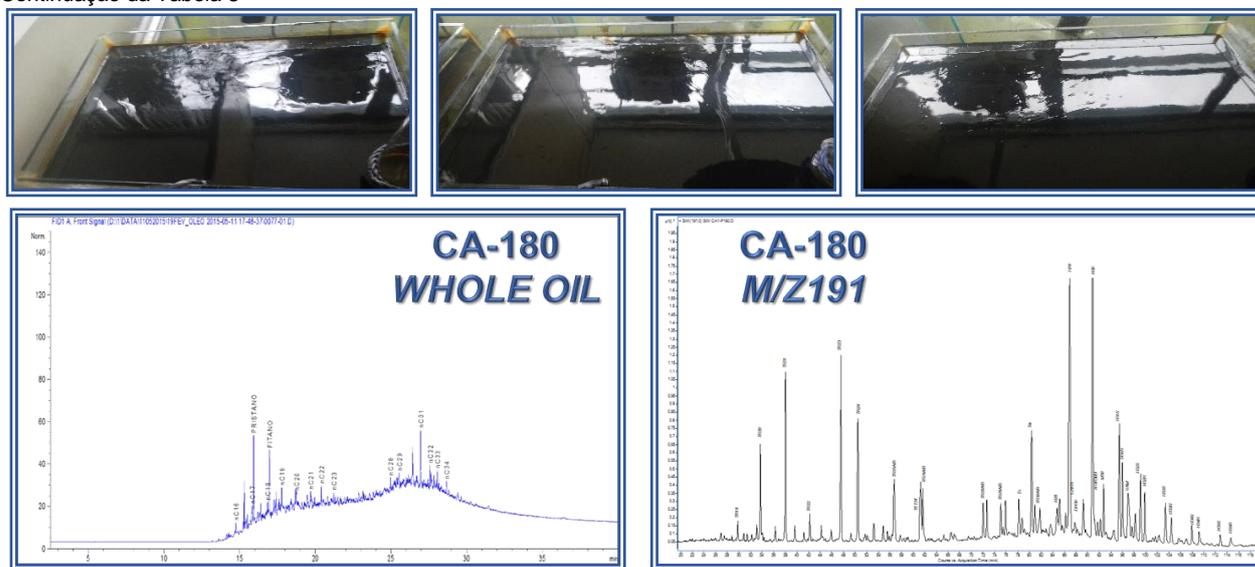


150



UNIDADE DE SIMULAÇÃO DO PETRÓLEO DA BACIA DE CAMPOS			
DIA	1	2	3
	CROMATOGRAMA <i>WHOLE OIL</i>		CROMATOGRAMA DE MASSAS <i>M/Z191</i>

Continuação da Tabela 8



180

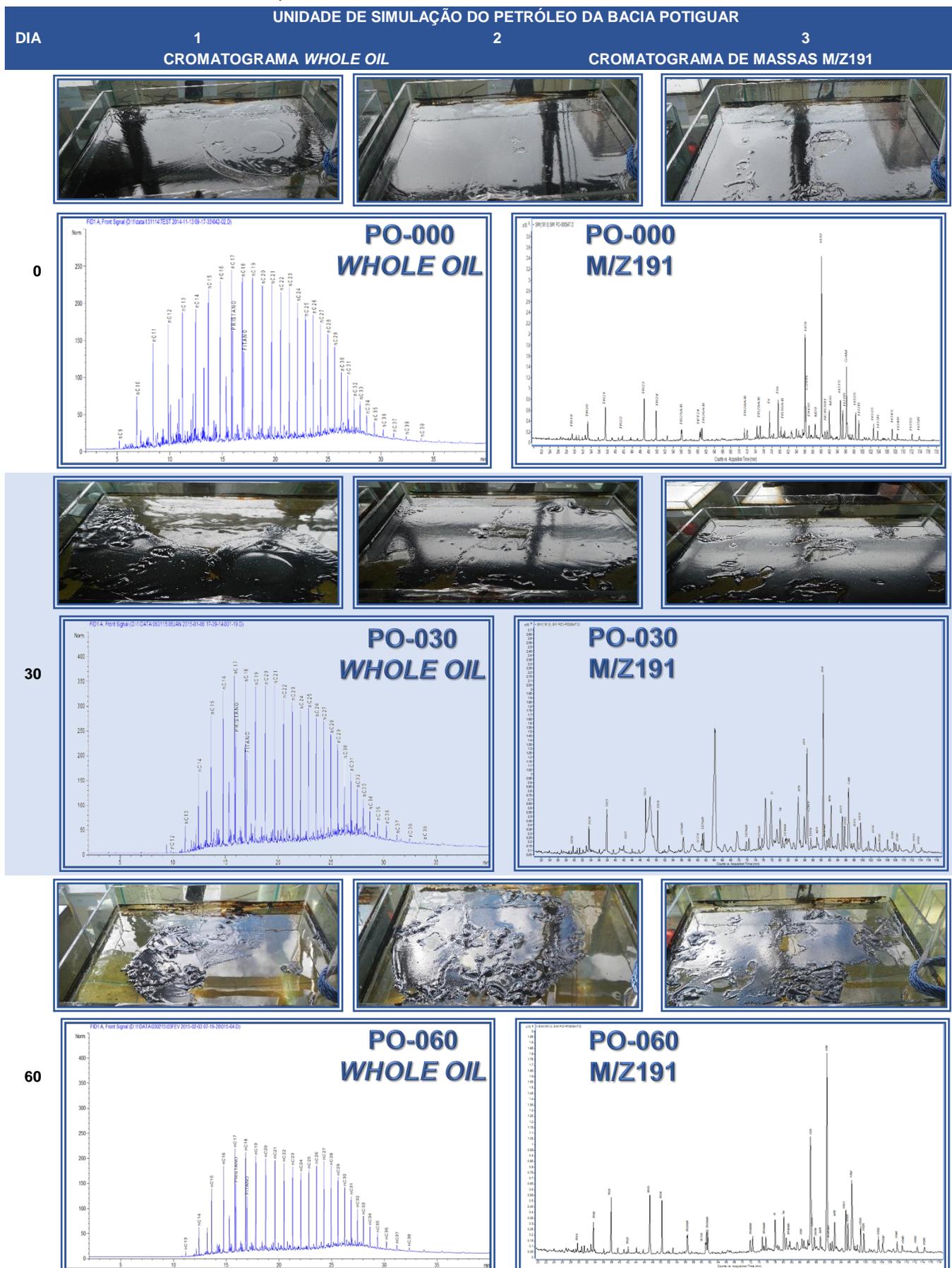
Fonte: A autora (2015).

5.2.2 Manchas nas unidades de simulação, provenientes do petróleo da Bacia Potiguar

A mancha do petróleo da Bacia Potiguar expandiu-se completamente na superfície das três unidades de simulação até o dia 20 dos testes. A partir do dia 30, essa mancha mostrou quebras pela ação das ondas geradas pela aeração artificial. Ao mesmo tempo, a mancha foi se tornando mais delgada nas bordas, além de adquirir morfologias esféricas e semiesféricas. Além disso, a partir do dia 30 foi verificada a presença de gotículas de emulsão água/óleo.

A Tabela 9 mostra o comportamento ou evolução da mancha, junto com os cromatogramas de *whole oil* e *m/z191* para cada tempo, que detalham as alterações geoquímicas apresentadas pelos petróleos intemperizados da Bacia Potiguar utilizados nas unidades de simulação, durante o tempo do experimento de intemperismo do petróleo.

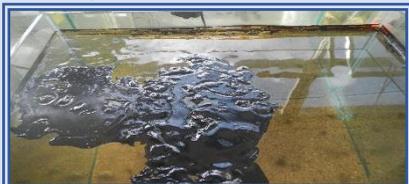
Tabela 9 – Evolução da morfologia da mancha e os perfis cromatográficos do petróleo da Bacia Potiguar, durante os testes de intemperismo



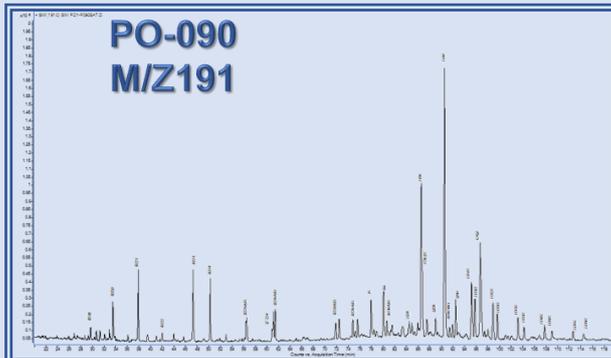
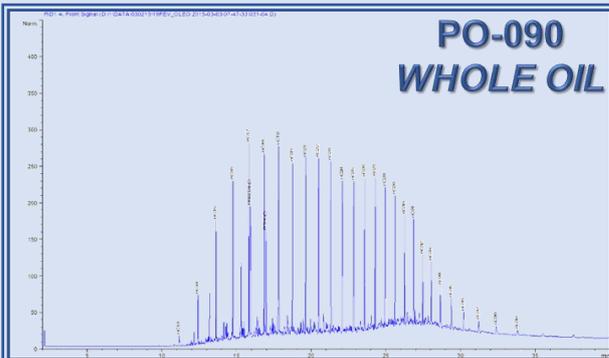
UNIDADE DE SIMULAÇÃO DO PETRÓLEO DA BACIA POTIGUAR

DIA	1	2	3
	CROMATOGRAMA <i>WHOLE OIL</i>		CROMATOGRAMA DE MASSAS <i>M/Z191</i>

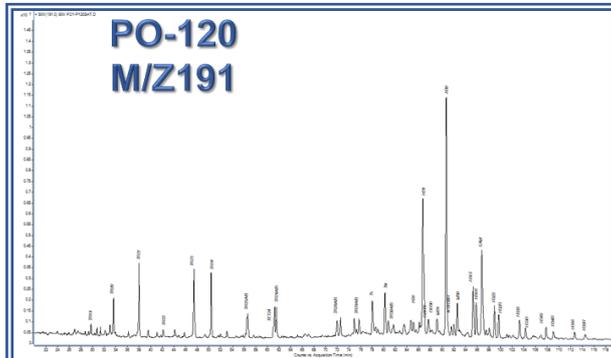
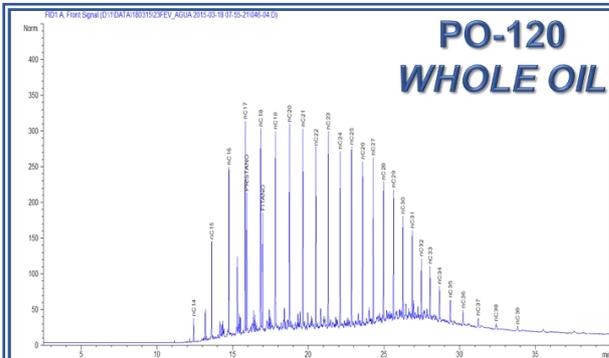
Continuação da Tabela 9



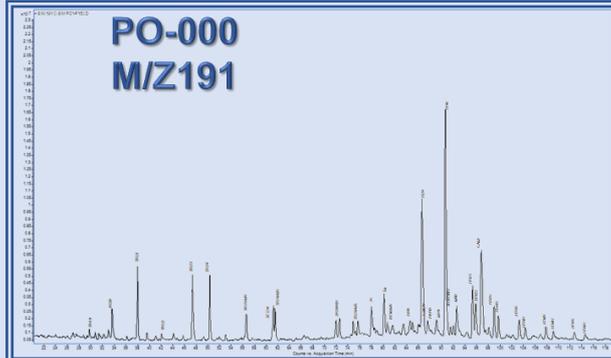
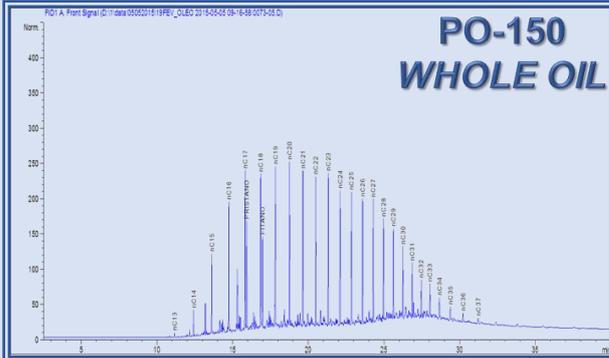
90

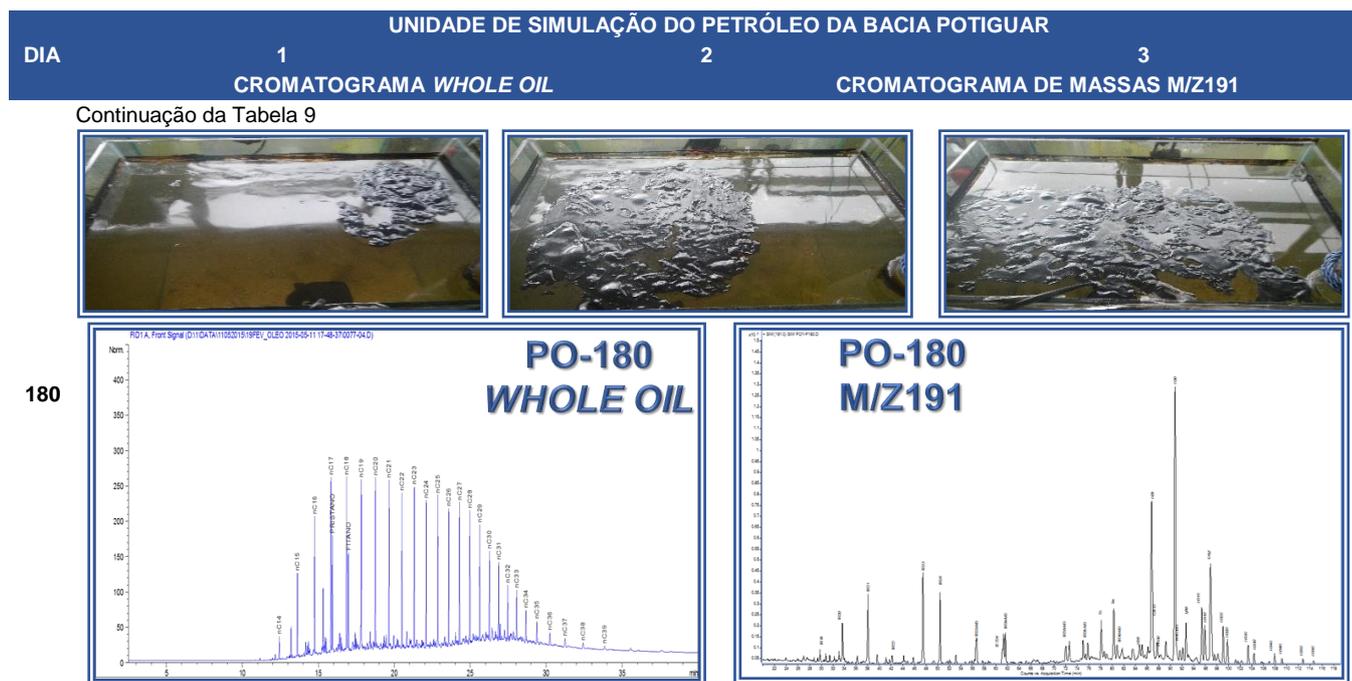


120



150





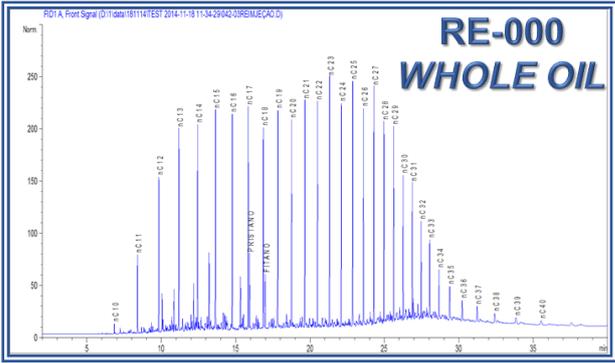
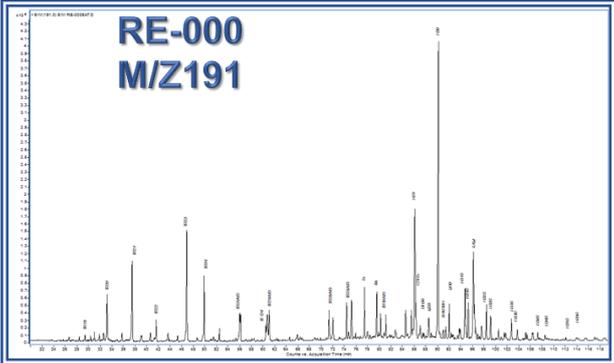
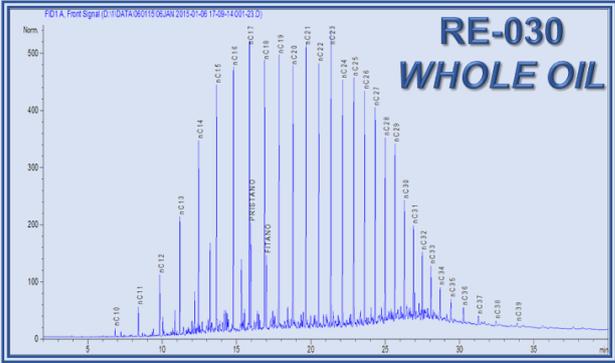
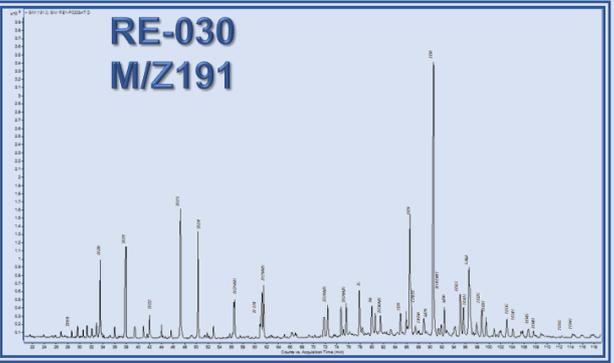
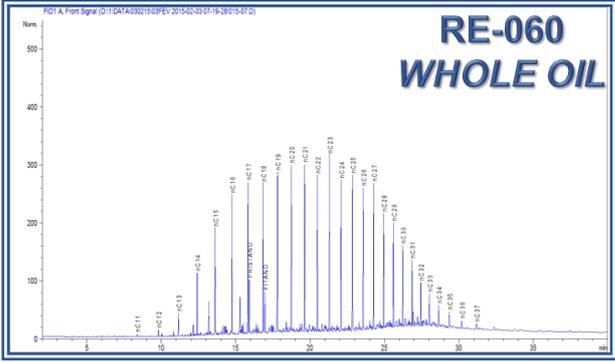
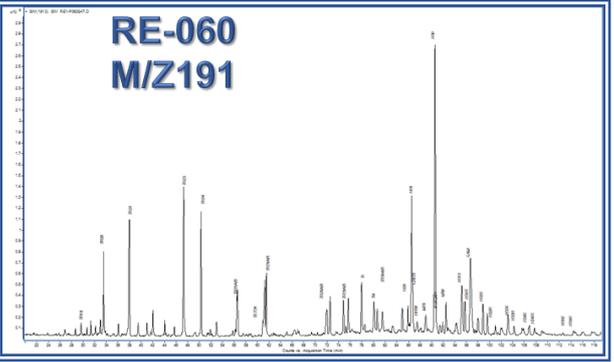
Fonte: A autora (2015).

5.2.3 Manchas nas unidades de simulação, provenientes do petróleo da Bacia do Recôncavo

A mancha do petróleo da Bacia de Recôncavo aglutinou-se na superfície das duas unidades de simulação, desde o primeiro dia dos testes. A partir do dia 20, apresentou grande quantidade de bolhas de água com configuração de emulsão, na superfície da mancha. Em seguida a mancha tomou a configuração de “iceberg”, com grande quantidade de bolhas de água aderidas à sua parte inferior. Durante todo o tempo dos experimentos, a água manteve-se límpida, sem indícios de óleo ou gordura dissolvida nela.

A Tabela 10 mostra o comportamento ou evolução da mancha do petróleo da Bacia de Recôncavo, junto com os cromatogramas de *whole oil* e *m/z191* para cada tempo, que detalham as alterações geoquímicas apresentadas pelos petróleos intemperizado nas unidades de simulação, durante o tempo do experimento de intemperismo do petróleo.

Tabela 10 – Evolução da morfologia da mancha e os perfis cromatográficos do petróleo da Bacia do Recôncavo, durante os testes de intemperismo

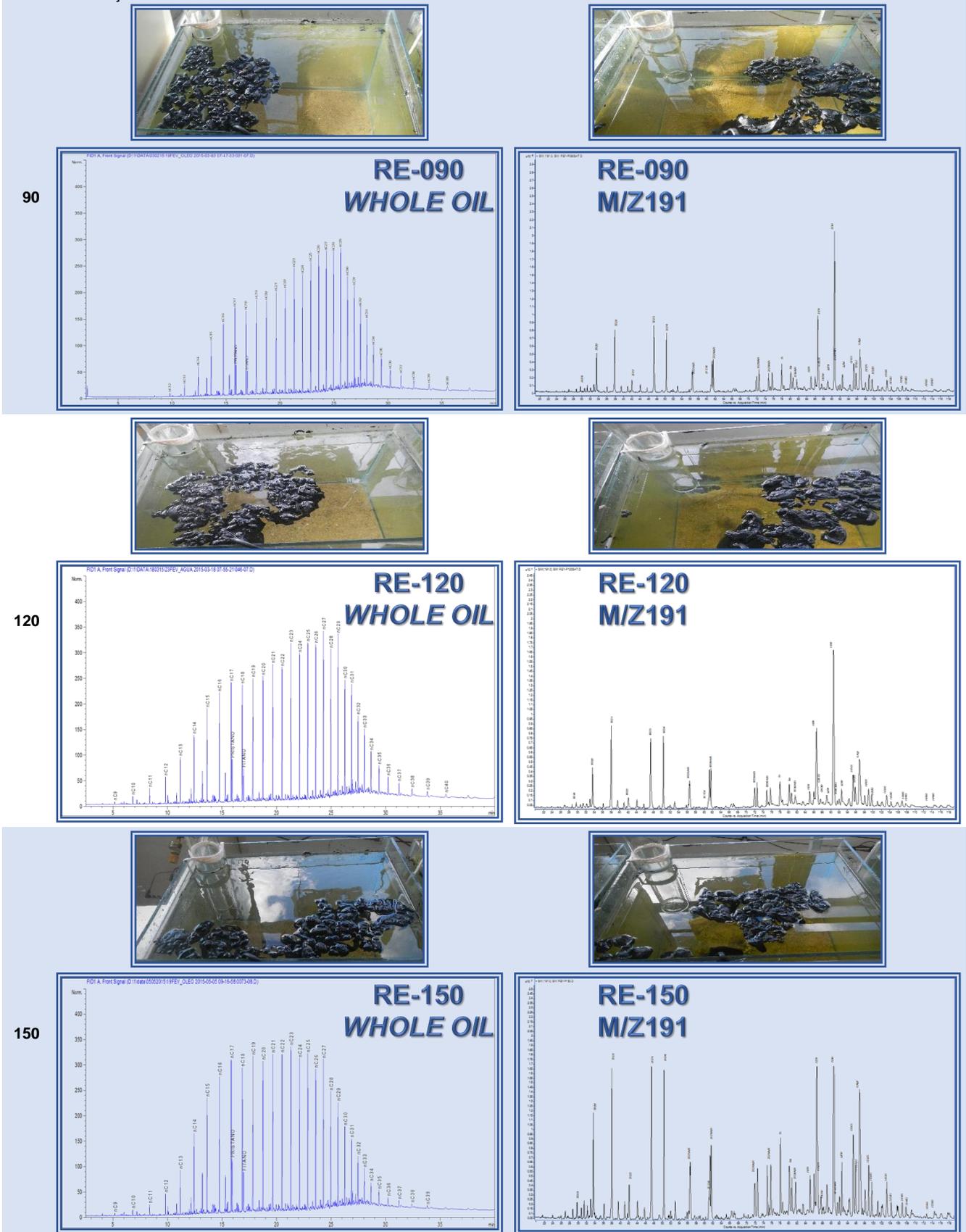
UNIDADE DE SIMULAÇÃO DO PETRÓLEO DA BACIA DO RECÔNCAVO		
DIA		
	1 CROMATOGRAMA <i>WHOLE OIL</i>	2 CROMATOGRAMA DE MASSAS <i>M/Z191</i>
0	 	 
30	 	 
60	 	 

UNIDADE DE SIMULAÇÃO DO PETRÓLEO DA BACIA DO RECÔNCAVO

DIA 1 **2**

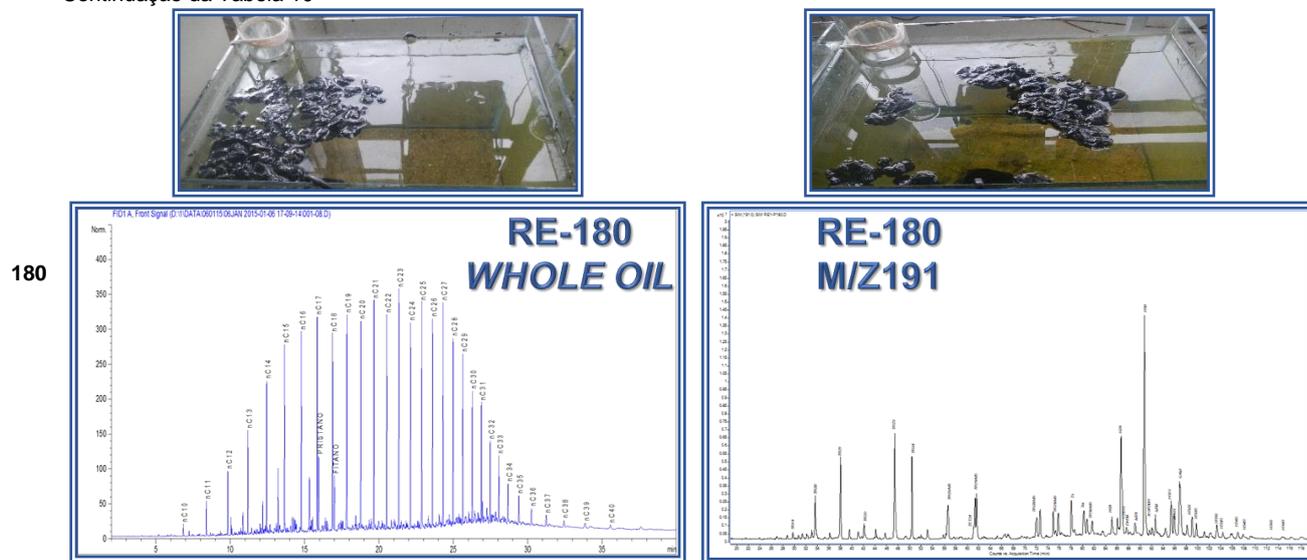
CROMATOGRAMA WHOLE OIL **CROMATOGRAMA DE MASSAS M/Z191**

Continuação da Tabela 10



UNIDADE DE SIMULAÇÃO DO PETRÓLEO DA BACIA DO RECÔNCAVO		
DIA	1	2
	CROMATOGRAMA <i>WHOLE OIL</i>	CROMATOGRAMA DE MASSAS M/Z191

Continuação da Tabela 10



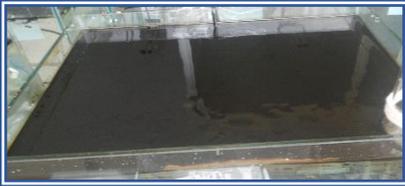
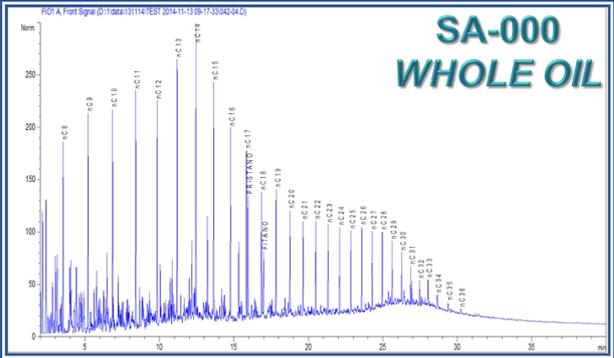
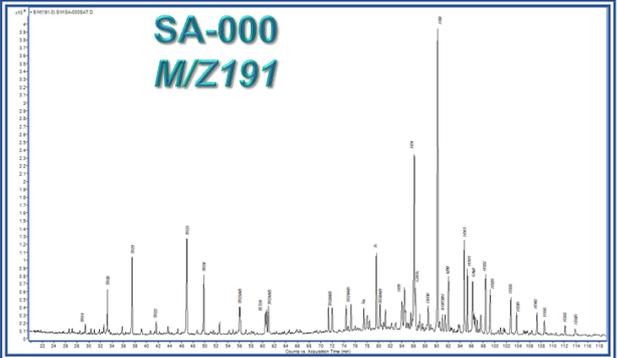
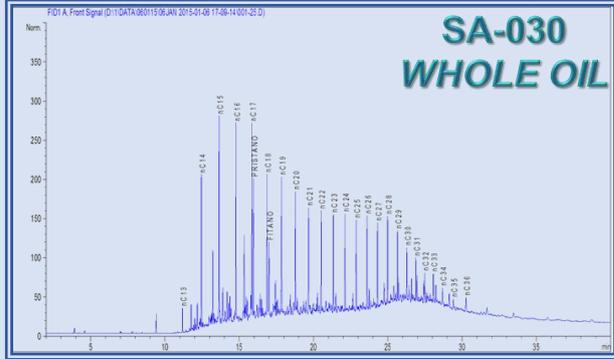
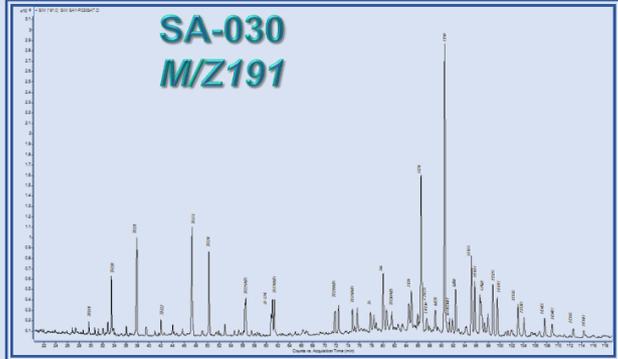
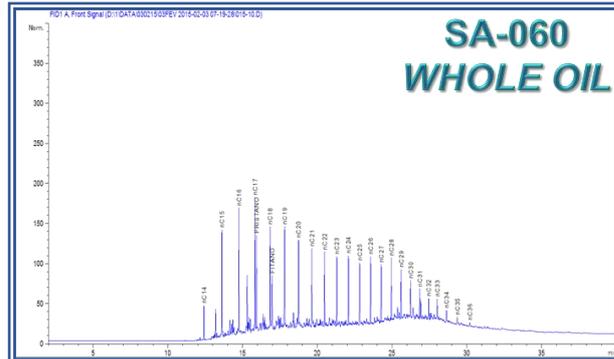
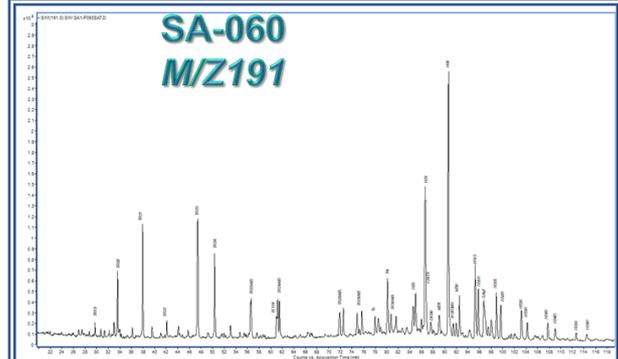
Fonte: A autora (2015).

5.2.4 Manchas nas unidades de simulação, provenientes do petróleo da Bacia de Santos

A mancha do petróleo da Bacia de Santos expandiu-se na superfície das três unidades de simulação, a partir do primeiro dia dos testes. Passados 30 dias, apresentou-se com diminuição da espessura nas bordas. A partir do dia 60, verificou-se grande quantidade de bolhas de água na superfície da mancha, com configuração de emulsão, fenômeno presente até o final do experimento.

A Tabela 11 mostra o comportamento ou evolução da mancha do petróleo da Bacia de Santos, junto com os cromatogramas de *whole oil* e *m/z191* para cada tempo. Esses gráficos detalham as alterações geoquímicas apresentadas pelos petróleos intemperizado nas unidades de simulação, durante o tempo do experimento de intemperismo do petróleo.

Tabela 11 – Evolução da morfologia da mancha e os perfis cromatográficos do petróleo da Bacia de Santos, durante os testes de intemperismo

		UNIDADE DE SIMULAÇÃO PETRÓLEO DA BACIA DE SANTOS		
DIA	1	2	3	
	CROMATORAMA <i>WHOLE OIL</i>		CROMATOGRAMA DE MASSAS <i>M/Z191</i>	
0				
	 <p>SA-000 WHOLE OIL</p>		 <p>SA-000 M/Z191</p>	
30				
	 <p>SA-030 WHOLE OIL</p>		 <p>SA-030 M/Z191</p>	
60				
	 <p>SA-060 WHOLE OIL</p>		 <p>SA-060 M/Z191</p>	

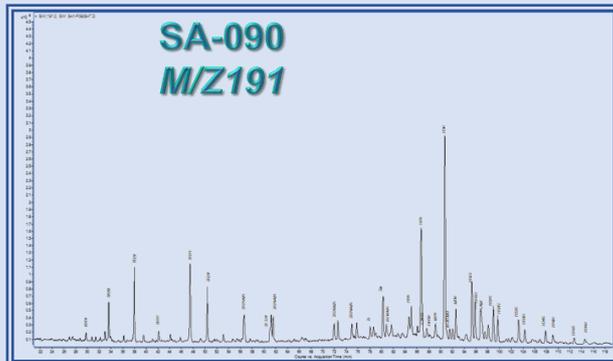
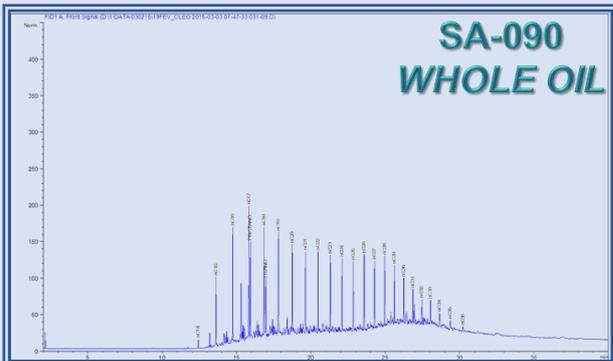
UNIDADE DE SIMULAÇÃO PETRÓLEO DA BACIA DE SANTOS

DIA	1	2	3
	CROMATORAMA <i>WHOLE OIL</i>		CROMATOGRAMA DE MASSAS <i>M/Z191</i>

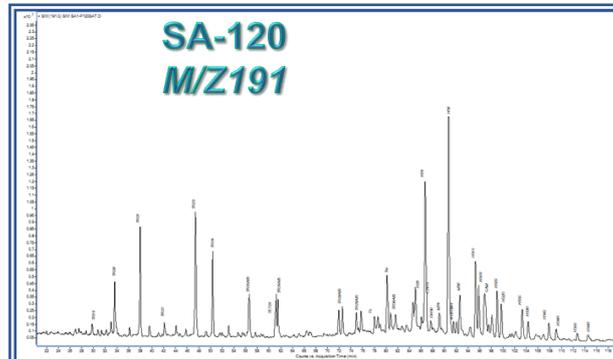
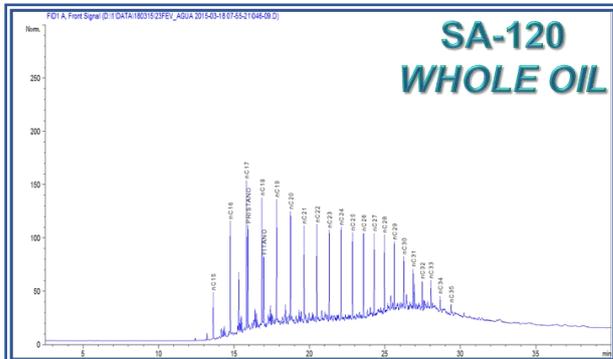
Continuação da Tabela 11



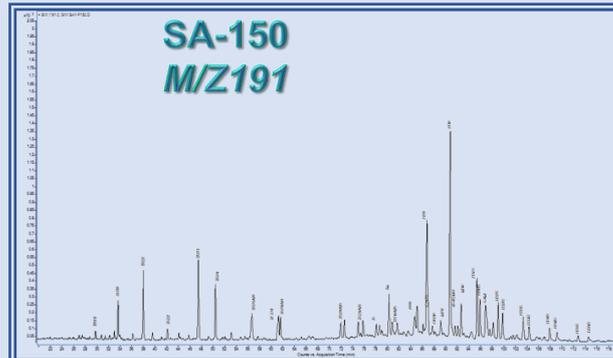
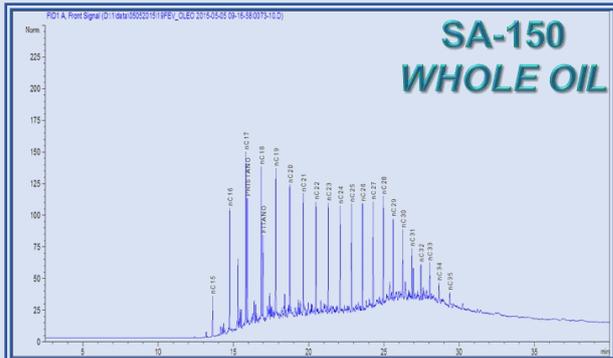
90

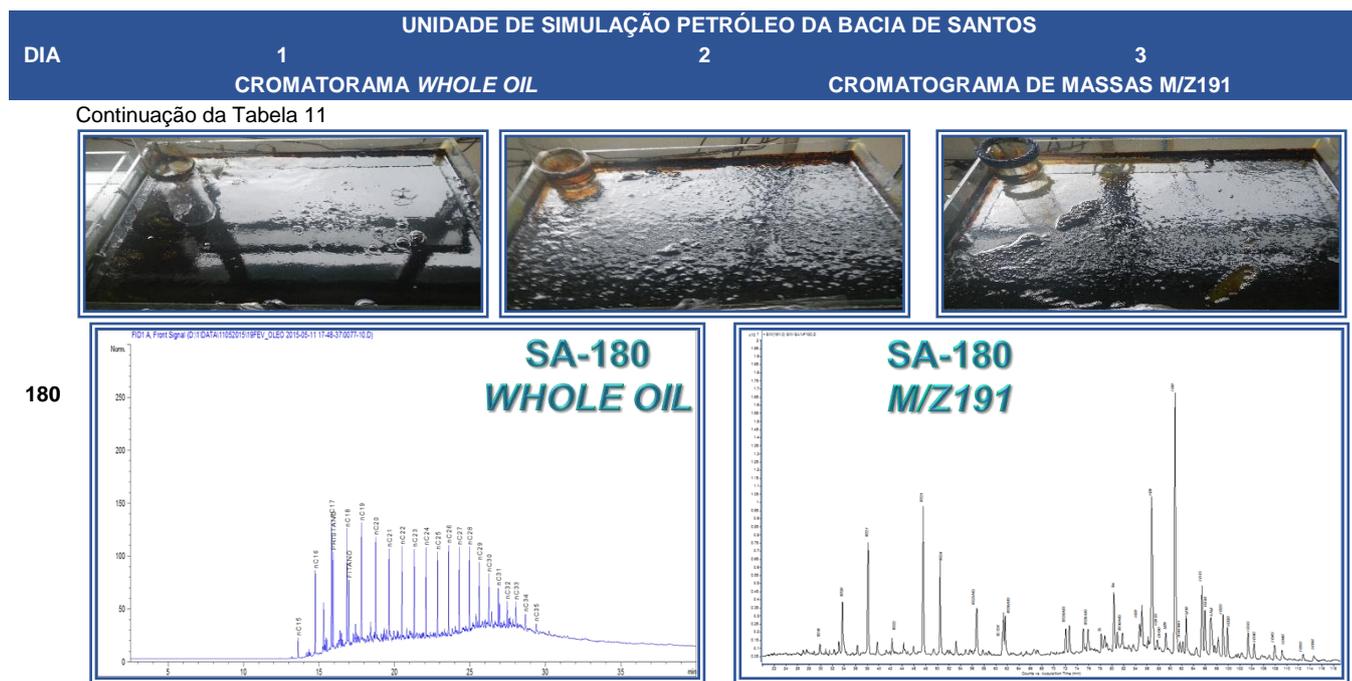


120



150





Fonte: A autora (2015).

5.2.5 Manchas nas unidades de simulação, provenientes do petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas

A mancha do petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas espalhou-se se na superfície das três unidades de simulação, desde o primeiro dia dos testes. A partir do dia 20, apresentou retração concomitantemente com o adelgaçamento das bordas da mancha. A partir do dia 50 observou-se grande quantidade de bolhas na mancha, além da mudança de cor para tons mais claros, na gama do marrom.

A Tabela 12 mostra o comportamento ou evolução da mancha do petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas, junto com os cromatogramas de *whole oil* e m/z191 para cada tempo. Esses gráficos detalham as alterações geoquímicas apresentadas pelos petróleos intemperizado nas unidades de simulação, durante o tempo do experimento de intemperismo do petróleo.

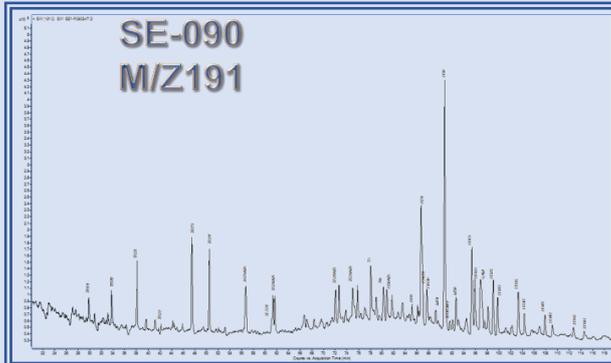
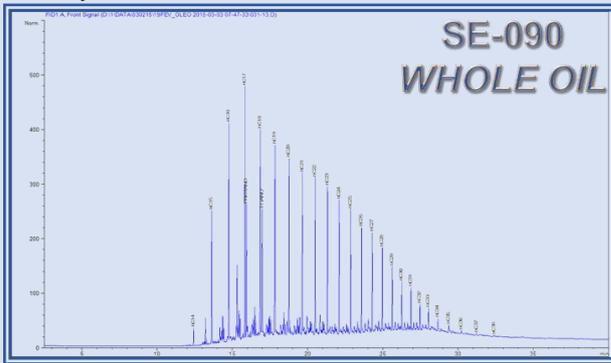
Tabela 12 – Evolução da morfologia da mancha e os perfis cromatográficos do petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas, durante os testes de intemperismo



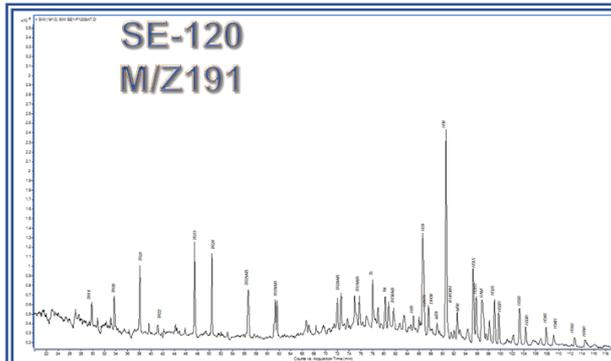
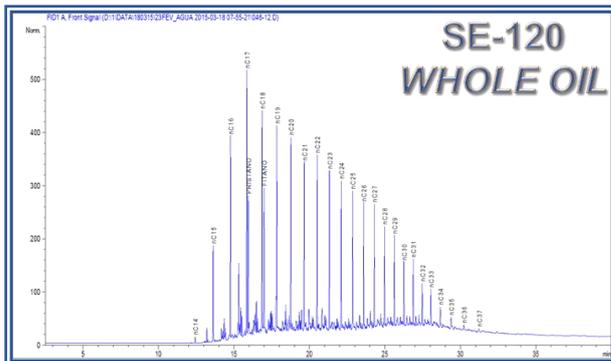
UNIDADE DE SIMULAÇÃO PETRÓLEO DA BACIA DE SERGIPE-ALAGOAS

DIA	1	2	3
	CROMATOGRAMA WHOLE OIL		CROMATOGRAMA DE MASSAS M/Z191

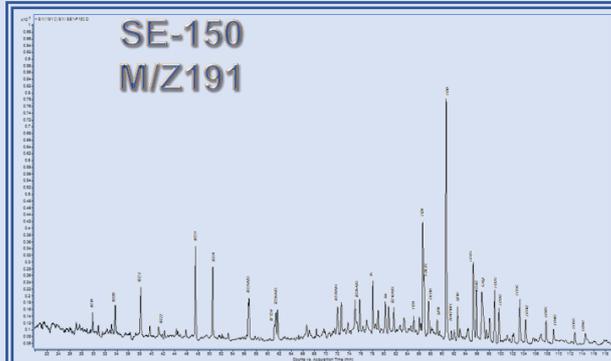
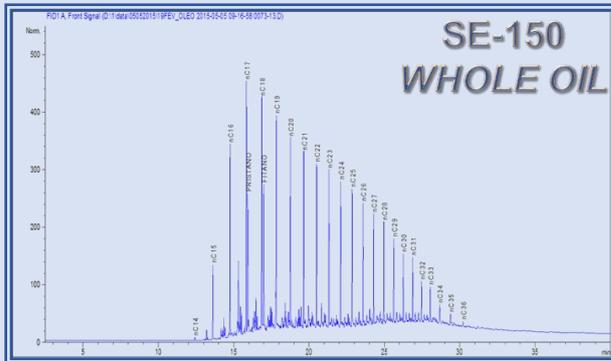
Continuação da Tabela 12



120

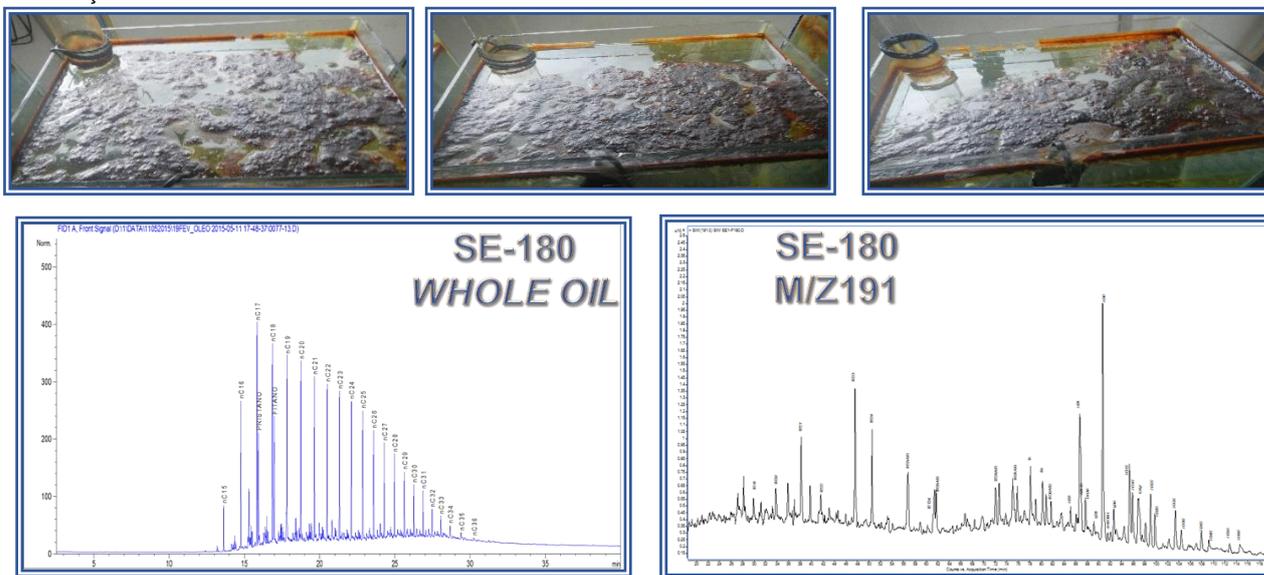


150



UNIDADE DE SIMULAÇÃO PETRÓLEO DA BACIA DE SERGIPE-ALAGOAS			
DIA	1	2	3
	CROMATOGRAMA <i>WHOLE OIL</i>		CROMATOGRAMA DE MASSAS <i>M/Z191</i>

Continuação da Tabela 12



180

Fonte: A autora (2015).

5.3 MATRIZ ÁGUA

Os resultados de HTP, UCM e HPA equivalem aos trabalhos de conclusão de curso dos alunos Larissa de Lima Pinto (Intemperismo do petróleo em mesocosmos: avaliação do teor de HTP na água; defendido no Centro Universitário Jorge Amado) e Anderson Romualdo Lima dos Santos (Intemperismo do petróleo em mesocosmos: Avaliação do teor de HPA na Água; a ser defendido brevemente na Universidade Federal da Bahia – UFBA). Esses trabalhos foram desenvolvidos sob a orientação da autora da presente pesquisa. Assim, a interpretação geoquímica dos dados obtidos não faz parte deste documento, a fim de dar originalidade ao trabalho desses co-autores.

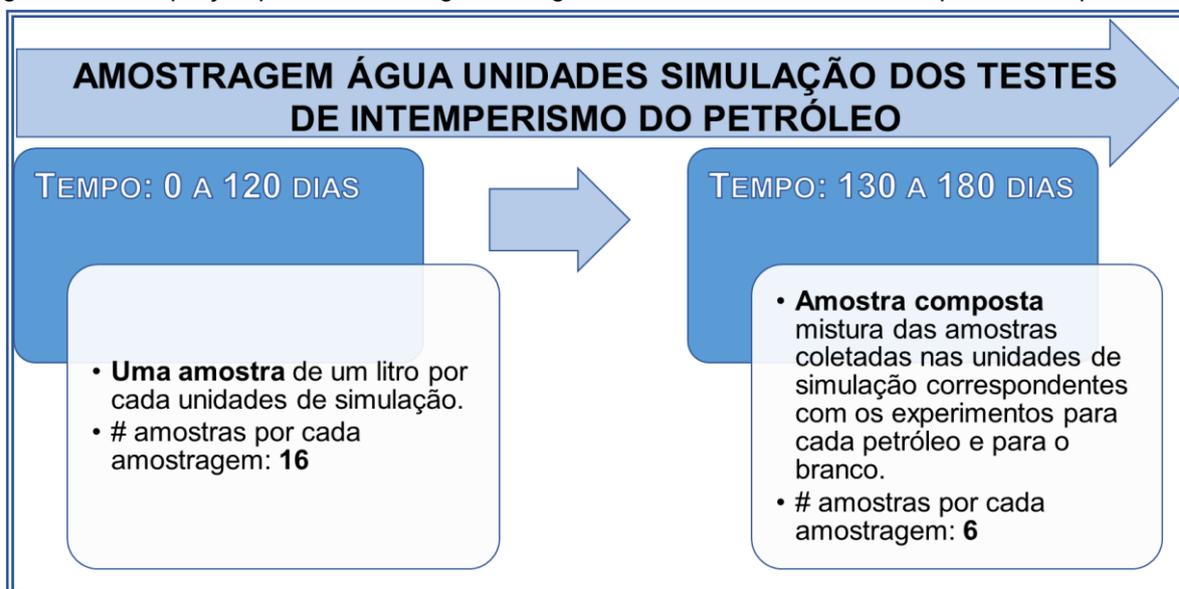
Os dados gerados a partir das análises previstas para as amostras de água das unidades de simulação dos testes de intemperismo do petróleo, são apresentados na sequencia analítica já estabelecida na metodologia.

5.3.1 Extração líquido / líquido: obtenção do extrato orgânico da água solúvel em diclorometano - EOAD

Como descrito na seção 4.4.1.1, o EOAD foi quantificado para cada amostragem programada. Até o tempo 120 dias, foram extraídas todas as amostras de cada unidade de simulação. Uma vez que na maior parte do período de avaliação as

concentrações foram baixas ou inferiores ao limite de quantificação, para os HTP e os HPA, a partir da amostragem dos 120 dias, optou-se pela modificação para amostras compostas por experimento, isto é, para cada tipo de petróleo e para os brancos (Figura 49).

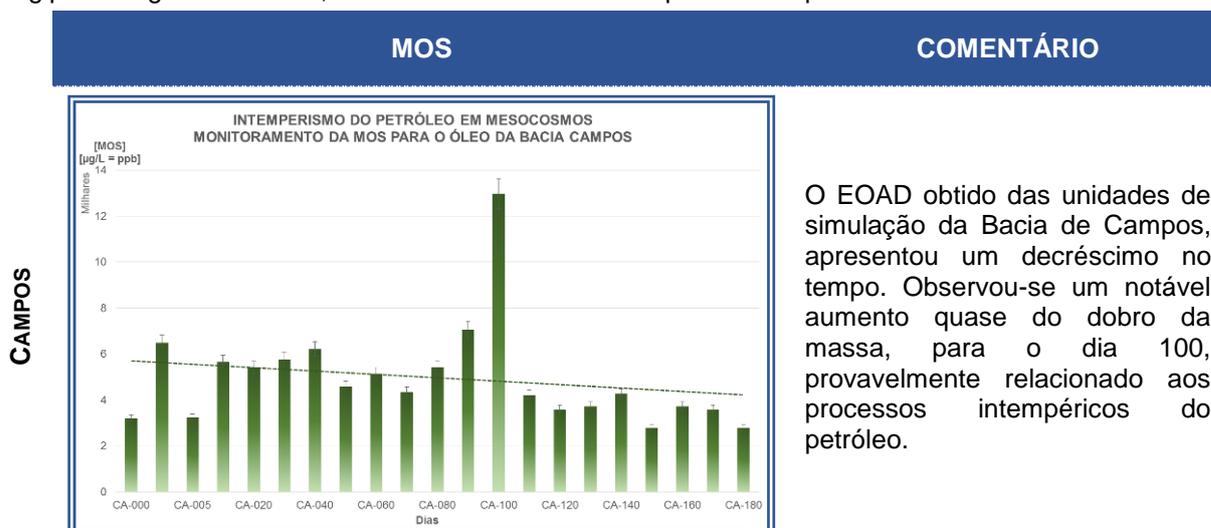
Figura 49 – Adaptação para a amostragem de água, durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

O comportamento do EOAD para cada experimento é mostrado na Tabela 13.

Tabela 13 – EOAD nas unidades de simulação da Bacia de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas e Branco, durante os testes de intemperismo do petróleo

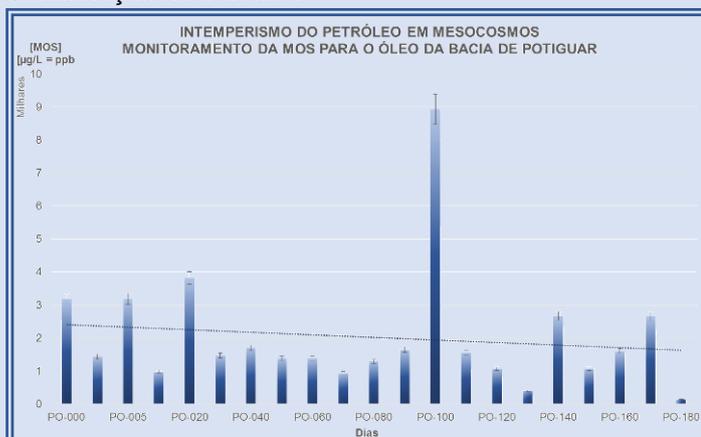


MOS

COMENTÁRIO

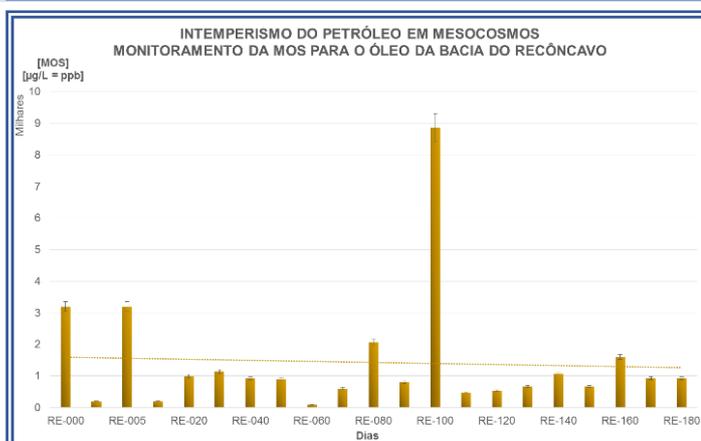
Continuação da Tabela 13

POTIGUAR



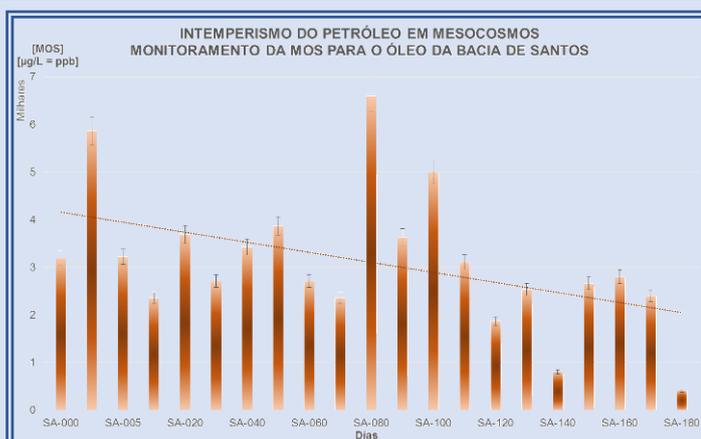
O EOAD obtido das unidades de simulação da Bacia Potiguar, apresentou um decréscimo no tempo. Observou-se um notável aumento, quase do triplo da massa, para o dia 100, provavelmente relacionado aos processos intempéricos do petróleo.

RECÔNCAVO



O EOAD obtido das unidades de simulação da Bacia do Recôncavo, apresentou um leve decréscimo no tempo. Observou-se um notável aumento, em quase oito vezes da massa, para o dia 100, provavelmente relacionado aos processos intempéricos do petróleo.

SANTOS

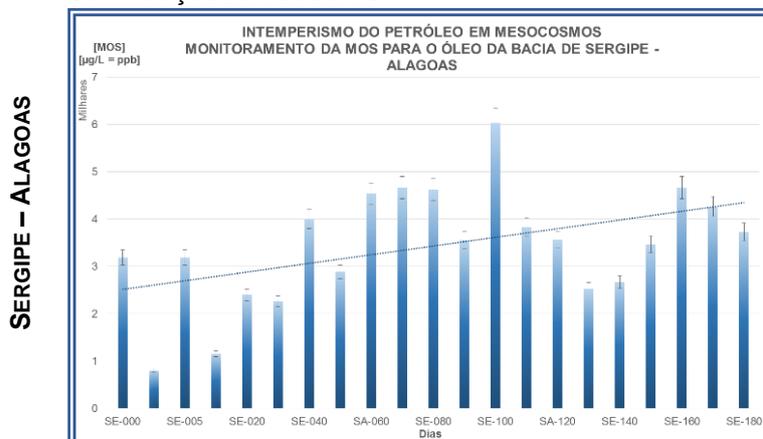


O EOAD obtido das unidades de simulação da Bacia de Santos, apresentou decréscimo no tempo. Observou-se uma notável diminuição na massa do EOAD, para os dias 140 e 180, provavelmente relacionada aos processos intempéricos do petróleo.

MOS

COMENTÁRIO

Continuação da Tabela 13



O EOAD obtido das unidades de simulação da Bacia de Sergipe - Alagoas, apresentou acréscimo no tempo, de modo cíclico.



O EOAD obtido das unidades de simulação dos Brancos, apresentou acréscimo no tempo, de modo cíclico.

Fonte: A autora (2015).

Avaliando-se a quantidade relativa do EOAD para cada experimento, se observou o seguinte comportamento em ordem crescente: Branco < Sergipe – Alagoas < Santos < Recôncavo < Potiguar < Campos. Este fato provavelmente se relaciona com a solubilidade de certos componentes de cada petróleo estudado, além dos compostos derivados dos processos intempéricos, que através de mecanismos de solubilidade são transferidos à fase aquosa de cada unidade de simulação.

No que se refere à ordem numérica para a concentração em cada experimento, foi observado que as contribuições do EOAD relacionado aos processos biológicos no interior de cada unidade, com referência aos Brancos, é abaixo do 30%. Isto “calculado” a partir das escalas de concentração para cada Bacia, em relação ao Branco dos testes (Seções 5.4.2 a 5.4.7).

Para o tempo dos experimentos, a maioria dos testes mostraram decréscimo na quantidade de EOAD presente na fase aquosa de cada unidade de simulação, a exceção do petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas. Essa situação deve estar

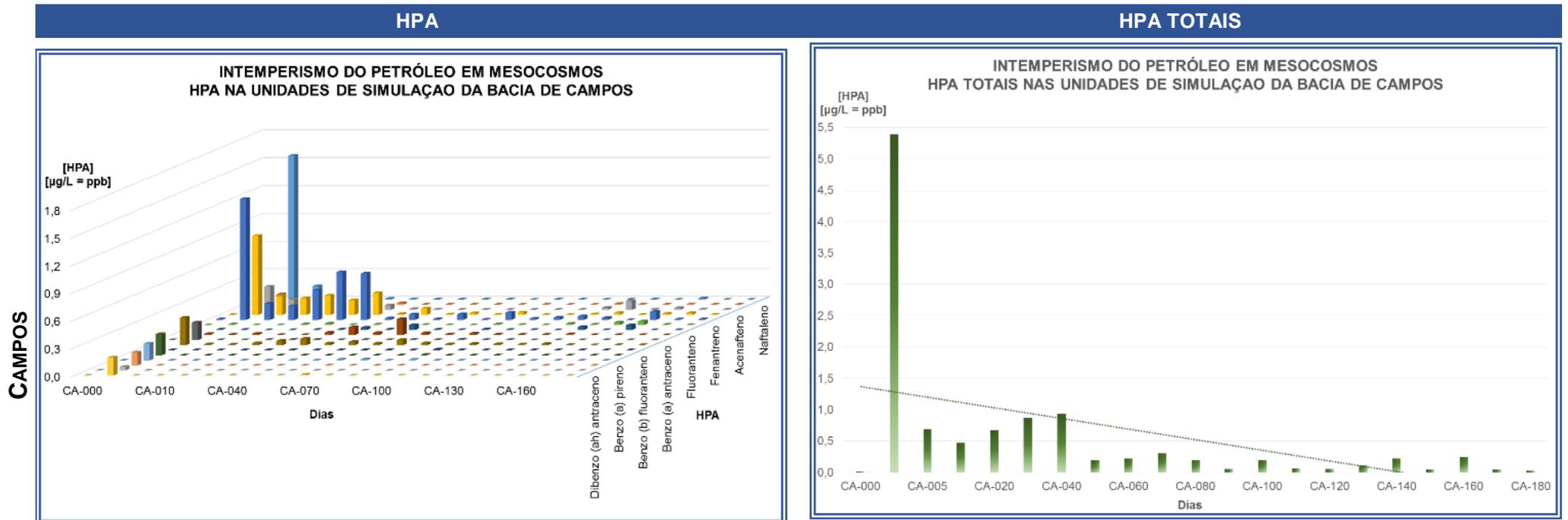
diretamente associada com as características geoquímicas deste óleo, que para os testes da presente pesquisa o tornam o mais solúvel na água.

O notável incremento na concentração do EOAD, para os petróleos das Bacias de Campos, Potiguar e Recôncavo, na amostragem do dia 100, se poderia vincular a mecanismos biogeoquímicos “semelhantes” àqueles que ocorrem no interior das unidades de simulação.

5.3.2 HPA na fração água

Segundo o protocolo descrito na seção 4.4.1.2, foram quantificados os dezesseis HPA prioritários e presentes na EOAD obtida para cada experimento. A Tabela 14 detalha as tendências na concentração dos HPA individuais e no seu somatório total.

Tabela 14 – HPA prioritários e HPAs totais nas unidades de simulação da Bacia de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas e Branco, durante os testes de intemperismo do petróleo



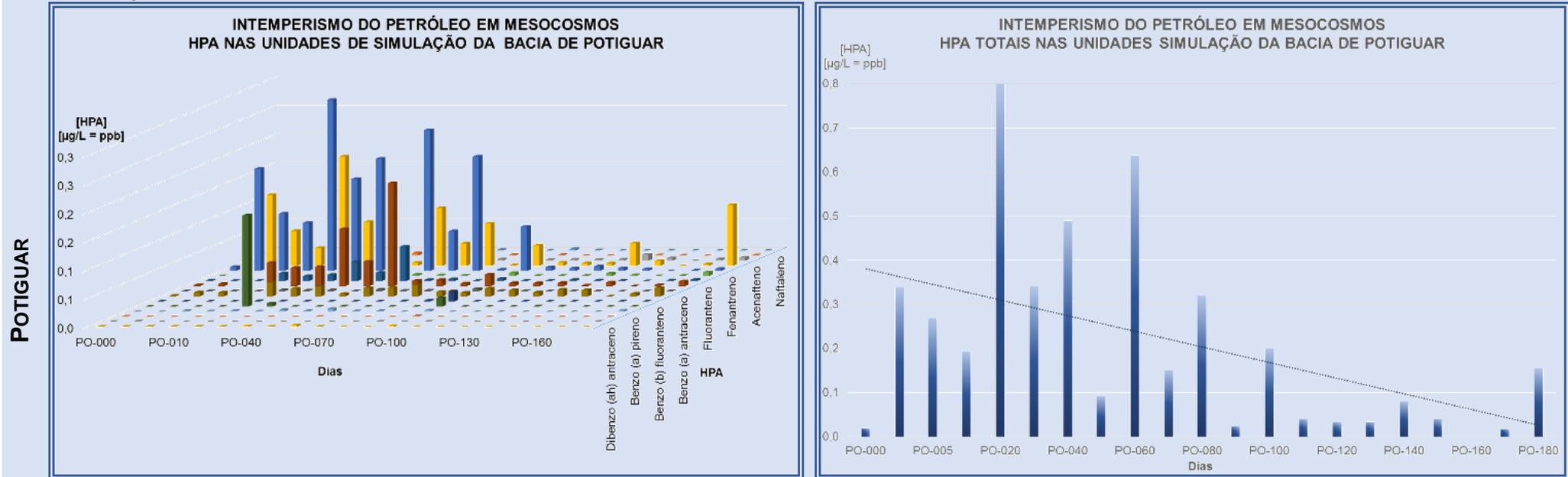
Nas unidades de simulação do óleo da Bacia de Campos, os HPAs mostraram um decréscimo no tempo, nas concentrações individuais e no somatório total. O Fenantreno mostrou uma maior abundância ao longo do experimento, devido à fonte, pois ele é abundante no óleo usado para os testes. O Naftaleno exibiu alta concentração no dia 3 de monitoramento, provavelmente pelas suas características físico-químicas que o fizeram solubilizar-se na água, mas também de intemperizar com rapidez.

Os HPAs totais, decresceram no tempo. O elevado valor para o dia três é auxiliado pela elevada concentração do Naftaleno e do Fenantreno.

HPA

HPA TOTAIS

Continuação da Tabela 14



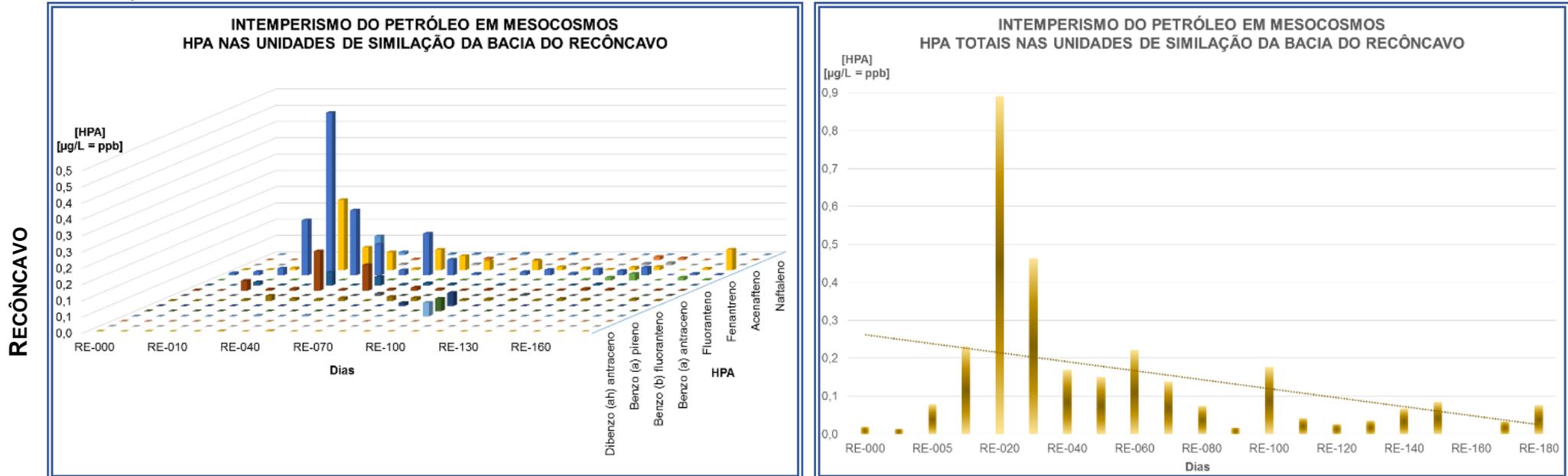
Nas unidades de simulação do óleo da Bacia Potiguar, os HPAs mostraram um decréscimo no tempo, nas concentrações individuais e no somatório total. O Fluoreno e o Fenantreno e o Pireno mostraram uma maior abundância ao longo do experimento, devido à fonte, pois eles apresentam elevadas concentrações no petróleo usado para os testes. A alta da concentração do Pireno na amostragem dos 180 dias, pode ter sido influenciada por fatores intempéricos do petróleo da Bacia Potiguar.

Os HPAs totais decresceram no tempo. O elevado valor para os dias vinte e sessenta é atribuído a abundância do Fluoreno, do Fenantreno e do Pireno.

HPA

HPA TOTAIS

Continuação da Tabela 14



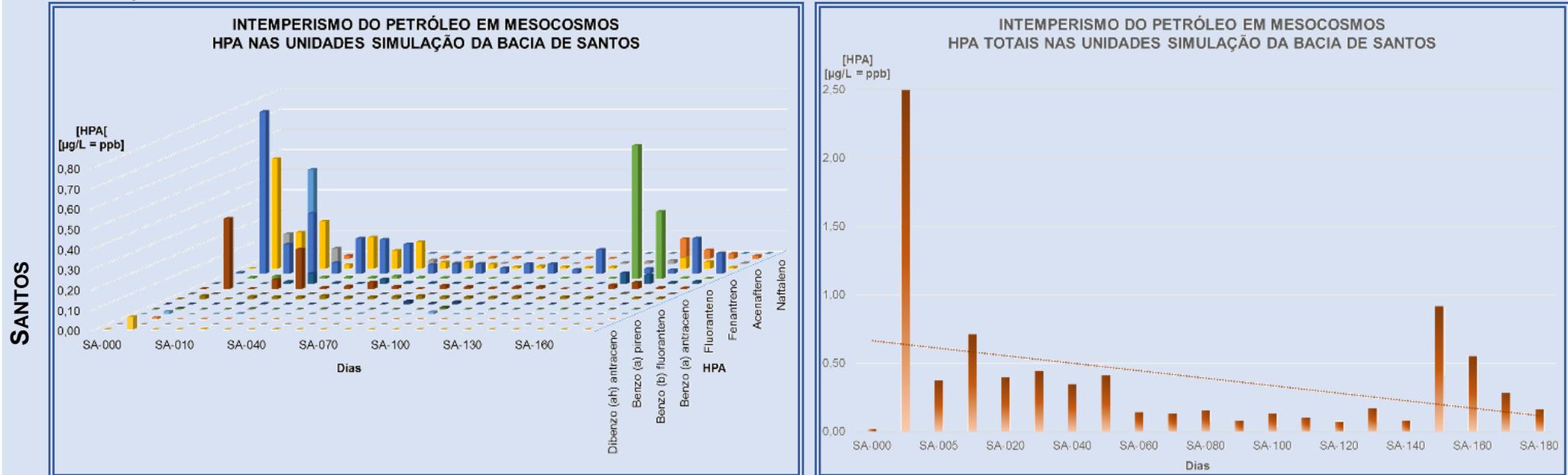
Nas unidades de simulação do óleo da Bacia de Recôncavo, os HPAs mostraram um decréscimo no tempo, nas concentrações individuais e no somatório total. O Fluoreno e o Fenantreno mostraram uma maior abundância ao longo do experimento, devido à fonte, pois eles possuem concentrações elevadas no petróleo usado para os testes. Já a alta do Pireno nas amostragens dos 30 e 50 dias, pode ter sido influenciada pelos fatores intempéricos do petróleo da Bacia do Recôncavo.

Os HPAs totais mostraram grande depleção ao longo do tempo dos testes. O elevado valor para o dia 20 é provavelmente devido a abundância do Fenantreno.

HPA

HPA TOTAIS

Continuação da Tabela 14



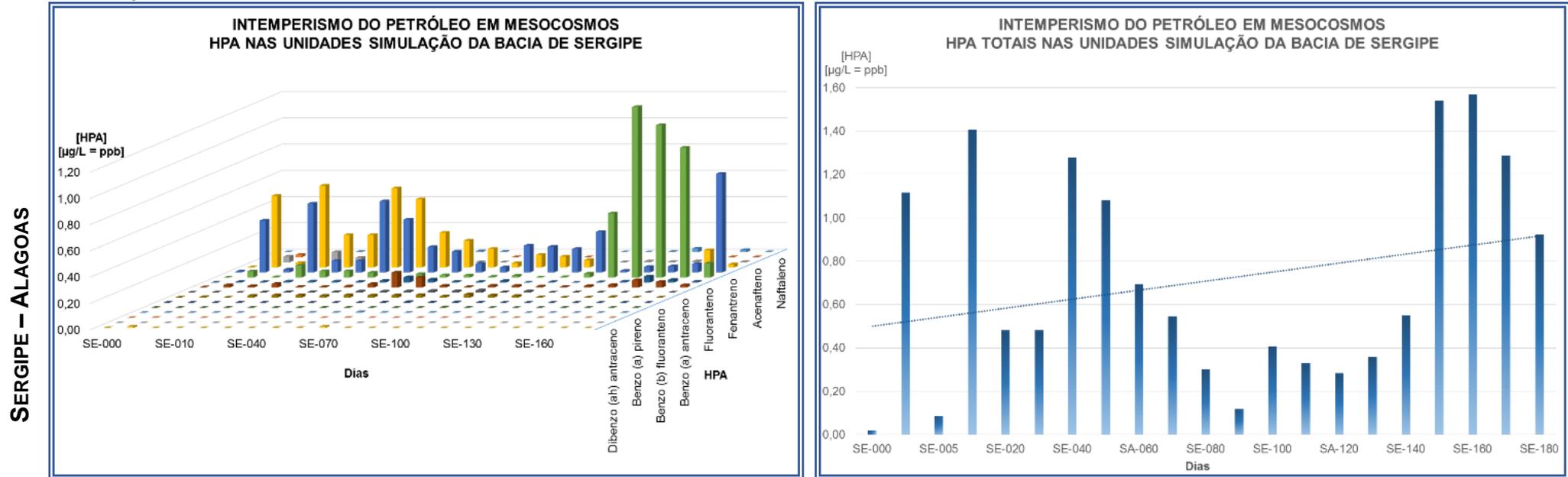
Nas unidades de simulação do óleo da Bacia de Santos, os HPAs mostraram um decréscimo no tempo, nas concentrações individuais e no somatório total. O Fluoreno e o Fenantreno mostraram uma maior elevação ao longo do experimento, devido à fonte, pois eles são abundantes no petróleo usado para os testes. Já o Antraceno e do Pireno apresentaram acréscimo para amostragens pontuais, provavelmente influenciados por fatores intempéricos do petróleo da Bacia de Santos.

Os HPAs totais mostraram grande depleção ao longo do tempo dos testes. O elevado valor para o monitoramento do dia 3, é associado à abundância do Fluoreno, do Fenantreno e do Pireno.

HPA

HPA TOTAIS

Continuação da Tabela 14



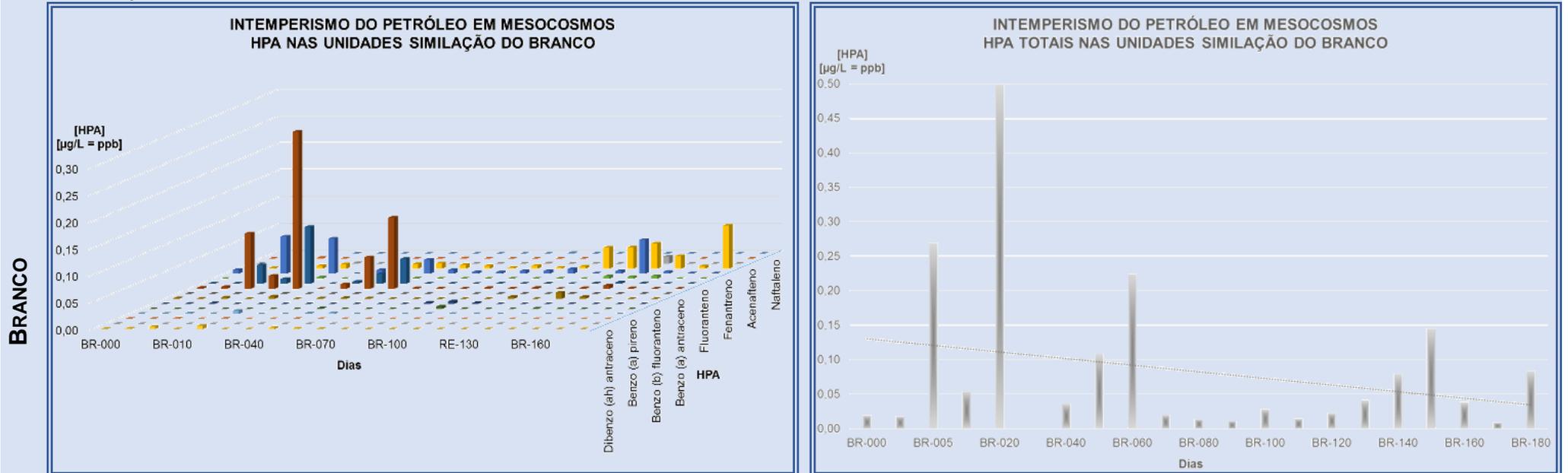
Nas unidades de simulação do óleo da Bacia de Sergipe - Alagoas, os HPAs mostraram um acréscimo no tempo, nas concentrações individuais e no somatório total. O Fluoreno (Figura 69) e o Fenantreno mostraram uma maior abundância ao longo do experimento, devido à fonte, pois eles possuem concentrações elevadas no óleo usado para os testes. Já o Antraceno mostrou acréscimo para as amostragens dos dias 140 a 170, provavelmente influenciado por fatores intempéricos do petróleo da Bacia de Sergipe - Alagoas.

Os HPAs totais, mostraram acréscimo ao longo do tempo dos testes na forma de comportamentos cíclicos, provavelmente influenciados por fatores intempéricos do petróleo da Bacia de Sergipe - Alagoas.

HPA

HPA TOTAIS

Continuação da Tabela 14



Nas unidades de simulação do Branco, os HPAs mostraram um decréscimo no tempo, nas concentrações individuais e no somatório total. O Fenantreno, o Fluoranteno e o Pireno mostraram uma maior abundância no tempo 20 e o Fluoreno mostrou acréscimo a partir do dia 130, devido provavelmente a processos biogeoquímicos pertinentes ao mesocosmos da unidade de simulação.

Os HPAs totais mostraram decréscimo ao longo do tempo dos testes na forma de comportamentos cíclicos, provavelmente associado com processos biogeoquímicos pertinentes ao mesocosmos da unidade de simulação.

Fonte: A autora (2015).

Avaliando a quantidade relativa dos HPAs Totais para cada experimento, se observou o seguinte comportamento em ordem crescente: Branco < Potiguar < Recôncavo < Sergipe – Alagoas < Santos < Campos. Esse fato provavelmente se relaciona com a solubilidade de certos componentes de cada petróleo estudado, além dos compostos derivados dos processos intempéricos, que através de mecanismos de solubilidade são transferidos à fase aquosa de cada unidade de simulação.

No que se refere à ordem numérica para a concentração em cada experimento, foi observado que a contribuição dos HPA relacionados aos processos biológicos no interior de cada unidade, com referência aos Brancos, é abaixo de 50%. Isto “calculado” a partir das escalas de concentração para cada Bacia, em relação ao Branco dos testes.

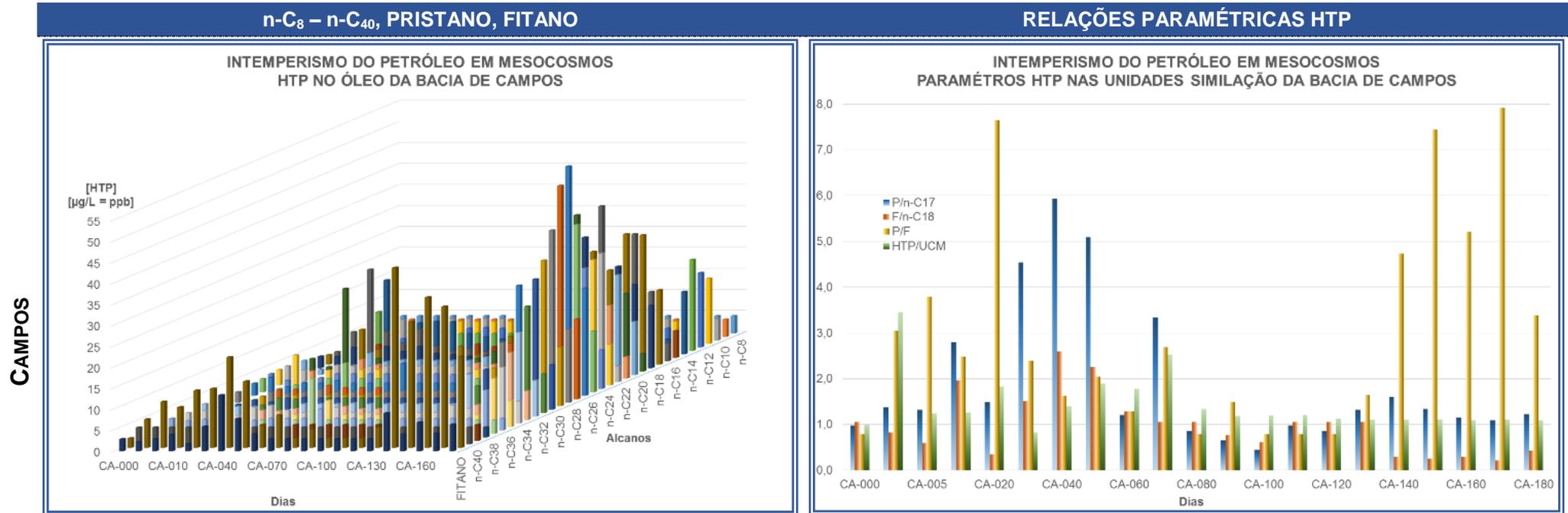
Para o tempo dos experimentos, a maioria dos testes mostrou decréscimo na quantidade de HPAs presentes na fase aquosa de cada unidade de simulação, a exceção do petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas. Isso deve estar diretamente associado com as características geoquímicas desse petróleo, que para os testes da presente pesquisa o fazem mais solúvel na água.

O Fenantreno foi a composto com maior abundância molecular, especialmente nas unidades de simulação do intemperismo dos petróleos da Bacias de Santos e Sergipe – Alagoas. Já o Antraceno aumentou sua concentração a partir do dia 140, para os testes da Bacia de Sergipe – Alagoas. O Fluoreno apresentou comportamento cíclico na sua abundância molecular, com fases de decréscimo e crescimento, na maioria dos testes, incluindo o Branco, o que deve estar provavelmente ligado com os processos microbiológicos estabelecidos no interior das unidades de simulação.

5.3.3 HTP e UCM na fração água

Segundo o protocolo descrito na seção 4.4.1.3, foram quantificados os HTP e a UCM presentes na EOAD obtida para cada unidade de simulação. A Tabela 15 mostra as concentrações dos n-Alcanos (n-C₈ – n-C₄₀), Pristano, Fitano, HTP e UCM, além das relações paramétricas P/n-C₁₇, F/n-C₁₈, P/F e HPT/UCM.

Tabela 15 – Perfil de n-Alcanos (n-C₈ – n-C₄₀), Pristano, Fitano, HTP e UCM nas unidades de simulação da Bacia de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas e Branco, durante os testes de intemperismo do petróleo



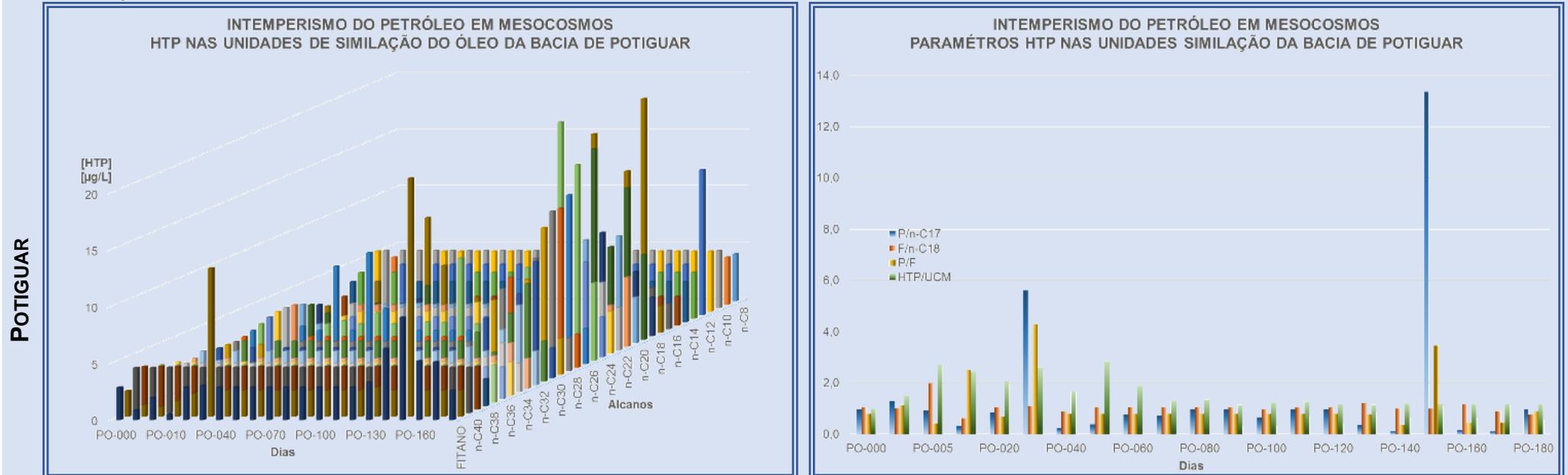
Os alcanos lineares das unidades de simulação do óleo da Bacia de Campos mostraram abundância molecular abaixo do limite de quantificação, até a monitoramento do dia 130. Em seguida aumentaram sua concentração.

Os valores paramétricos para F/n-C₁₈ e HTP/UCM foram quase constantes para o tempo dos testes. Já a relação P/n-C₁₇ e P/F mostrou maiores valores e comportamento cíclico, provavelmente associado com os processos biogeoquímicos do mesocosmos.

n-C₈ – n-C₄₀, PRISTANO, FITANO

RELAÇÕES PARAMÉTRICAS HTP

Continuação da Tabela 15



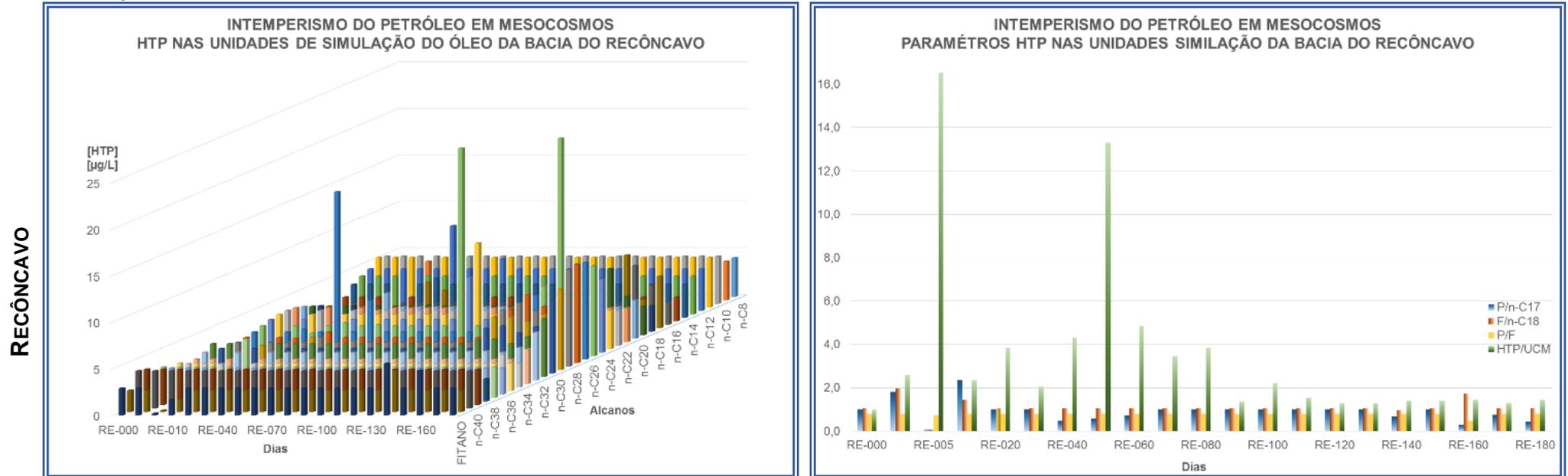
Os alcanos lineares das unidades de simulação do óleo da Bacia Potiguar mostraram abundância molecular abaixo do limite de quantificação, a exceção do monitoramento do dia 170.

Os valores paramétricos para P/n-C₁₇, F/n-C₁₈, P/F e HTP/UCM, mostraram tendência constante ao longo do tempo dos testes. A relação P/n-C₁₇ e P/F apresentou um acréscimo notável nos dias 30 e 150, provavelmente associado com os processos biogeoquímicos do mesocosmos.

n-C₈ – n-C₄₀, PRISTANO, FITANO

RELAÇÕES PARAMÉTRICAS HTP

Continuação da Tabela 15



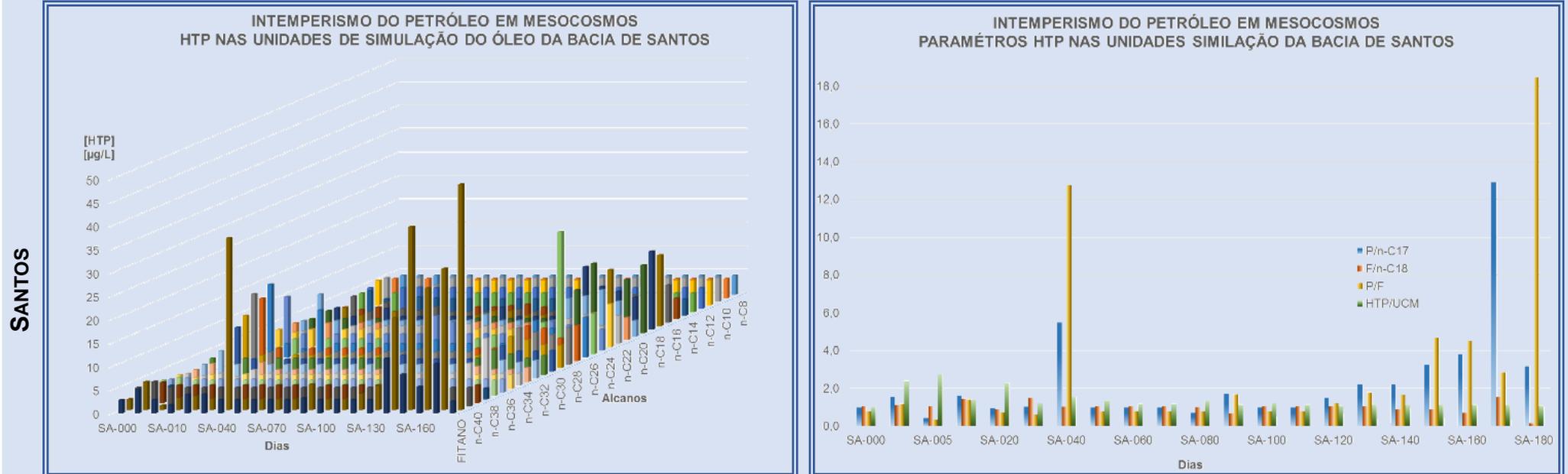
Os alcanos lineares das unidades de simulação do óleo da Bacia do Recôncavo mostraram abundância molecular abaixo do limite de quantificação.

Os valores paramétricos para P/n-C₁₇, F/n-C₁₈ e P/F, mostraram tendência constante ao longo do tempo dos testes. A relação HTP/UCM apresentou comportamento multimodal no tempo, de acréscimos e decréscimos, provavelmente associado com os processos biogeoquímicos do mesocosmos e as características geoquímicas do óleo utilizado nos experimentos.

n-C₈ – n-C₄₀, PRISTANO, FITANO

RELAÇÕES PARAMÉTRICAS HTP

Continuação da Tabela 15



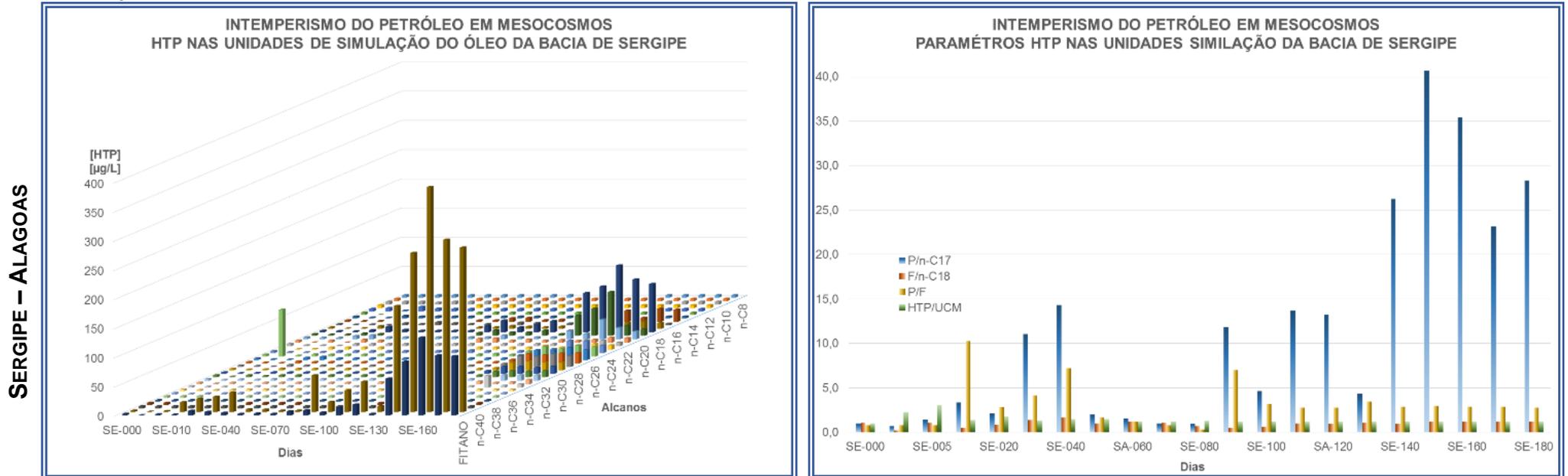
Os alcanos lineares das unidades de simulação do óleo da Bacia de Santos mostraram abundância molecular abaixo do limite de quantificação, até a amostragem do dia 130. A partir do dia 140 alguns alcanos, e especialmente o Pristano, mostraram um incremento na concentração.

Os valores paramétricos para F/n-C₁₈ e HTP/UCM, mostraram tendência constante ao longo do tempo dos testes. Já as relações P/n-C₁₇ e P/F apresentaram acréscimo no tempo, provavelmente associado com os processos biogeoquímicos do mesocosmos e as características geoquímicas do óleo utilizado nos experimentos.

n-C₈ – n-C₄₀, PRISTANO, FITANO

RELAÇÕES PARAMÉTRICAS HTP

Continuação da Tabela 15



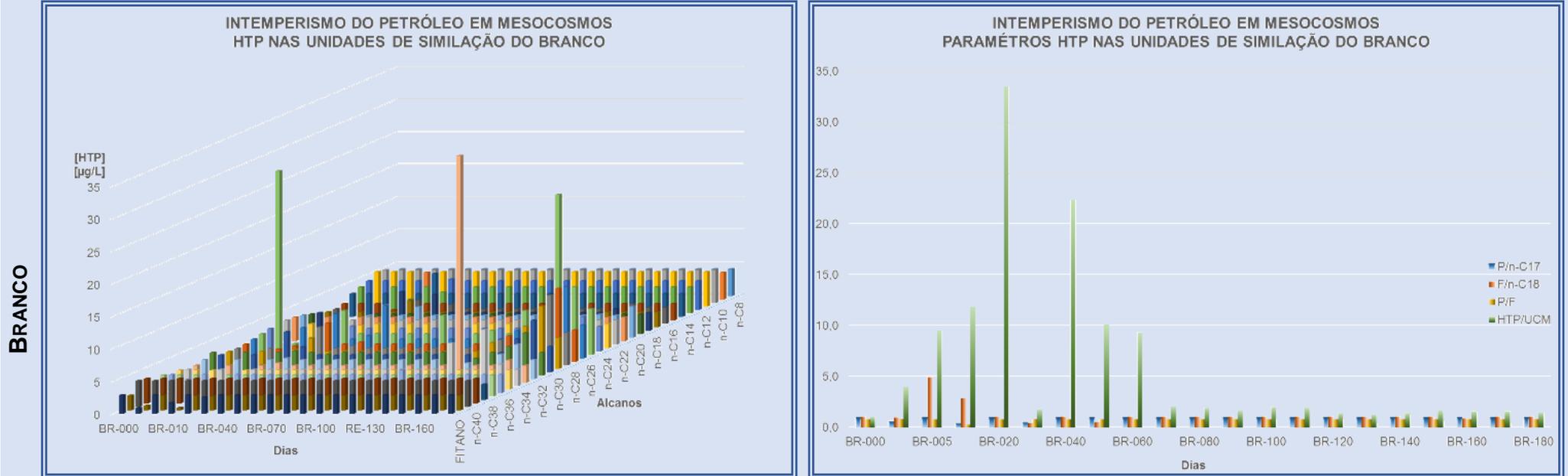
Os alcanos lineares das unidades de simulação do óleo da Bacia de Santos mostraram abundância molecular abaixo do limite de quantificação, até a amostragem do dia 130. A partir do dia 140 alguns alcanos, e especialmente o Pristano, mostraram um aumento na concentração.

Os valores paramétricos para F/n-C₁₈ e HTP/UCM, mostraram tendência constante ao longo do tempo dos testes. Já as relações P/n-C₁₇ e P/F apresentaram acréscimo multimodal no tempo, provavelmente associado com os processos biogeoquímicos do mesocosmos e as características geoquímicas do óleo utilizado nos experimentos.

n-C₈ – n-C₄₀, PRISTANO, FITANO

RELAÇÕES PARAMÉTRICAS HTP

Continuação da Tabela 15



Os alcanos lineares das unidades de simulação do Branco mostraram abundância molecular abaixo do limite de quantificação. O n-C₂₅ e o n-C₃₃, apresentaram grande abundância nas amostragens dos dias 3, 140 e 160.

Os isoprenoides Pristano e Fitano, mostraram abundâncias moleculares abaixo do nível de quantificação, durante o tempo dos experimentos.

Os valores paramétricos mostraram tendência constante ao longo do tempo dos testes. Já a relação HTP/UCM decresceu até o monitoramento do dia 60, para em seguida manter-se constante no tempo, provavelmente associado com os processos biogeoquímicos do mesocosmos.

Fonte: A autora (2015).

Avaliando a quantidade relativa dos HTP para cada experimento, se observou o seguinte comportamento em ordem crescente: Branco < Potiguar < Recôncavo < Santos < Campos < Sergipe - Alagoas. Esse fato provavelmente se relaciona com a solubilidade de certos componentes de cada petróleo estudado, além dos compostos derivados dos processos intempéricos, que através de mecanismos de solubilidade são transferidos à fase aquosa de cada unidade de simulação.

No que se refere à ordem numérica para a concentração em cada experimento, foi observado que as contribuições dos HTP provenientes dos processos biológicos no interior de cada unidade, com referência ao Branco, é abaixo do 20%. Esse “cálculo” foi estabelecido a partir das escalas de concentração para cada Bacia, em relação ao Branco dos testes.

Os experimentos das unidades de simulação da Bacia do Recôncavo e o Branco, mostraram concentrações quase constantes no tempo, para os alcanos monitorados. Já os testes das Bacias de Campos, Potiguar, Santos e Sergipe – Alagoas, apresentaram crescimento dos alcanos e dos isoprenoides, a partir do monitoramento do dia 90.

O incremento na abundância do n-C₂₅ para monitoramentos pontuais nas diferentes unidades de simulação, se relaciona com os processos biogeoquímicos do mesocosmos.

5.4 MATRIZ PETRÓLEO

Os dados gerados a partir das análises previstas para as amostras de petróleo das unidades de simulação dos testes de intemperismo, são apresentados na sequência analítica já estabelecida na metodologia.

5.4.1 Caracterização óleo cru para o tempo zero

As amostras de óleo cru das Bacias sedimentares de Campos, Potiguar, Recôncavo Santos e Sergipe – Alagoas, foram analisadas para se identificar as condições e perfis geoquímicos no tempo zero dos testes de intemperismo do petróleo.

5.4.1.1 Propriedades físicas: densidade e fluidez

Foi medida a densidade (sob a norma ASTM D-4052), e a fluidez (com base na norma ASTM D-97), para os óleos usados nos testes do intemperismo do petróleo. A Tabela 16 apresenta os dados obtidos.

Tabela 16 – Densidades e fluidez para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas, usados nos testes de intemperismo do petróleo

	DENSIDADE 20 [g/mL]	DENSIDADE 60 [g/mL]	DENSIDADE API [°API]	FLUIDEZ [°CELSIUS]
CAMPOS	0,9225	0,8957	21,7	-39
POTIGUAR	0,8695	0,8410	31,1	Não analisada
RECÔNCAVO	0,8671	0,8386	31,5	36
SANTOS	0,8865	0,8586	28,0	9
SERGIPE - ALAGOAS	0,8280	0,7981	39,2	15

Fonte: A autora (2015).

A densidade e o grau API são parâmetros inversos. Eles demonstram a qualidade de um petróleo, no que concerne ao conteúdo de compostos simples na sua estrutura química (basicamente alcanos e compostos aromáticos, constituídos por carbono e hidrogênio). De acordo com o apresentado por Gonçalves e Silva (2007), (Tabela 17), o petróleo de Campos corresponde a um óleo pesado; os das Bacias Potiguar, Recôncavo e Santos aos óleos médios; e o da Bacia de Sergipe – Alagoas a um óleo leve.

Tabela 17 – Grau API sugerido por algumas Instituições / Setor da Indústria de petróleo

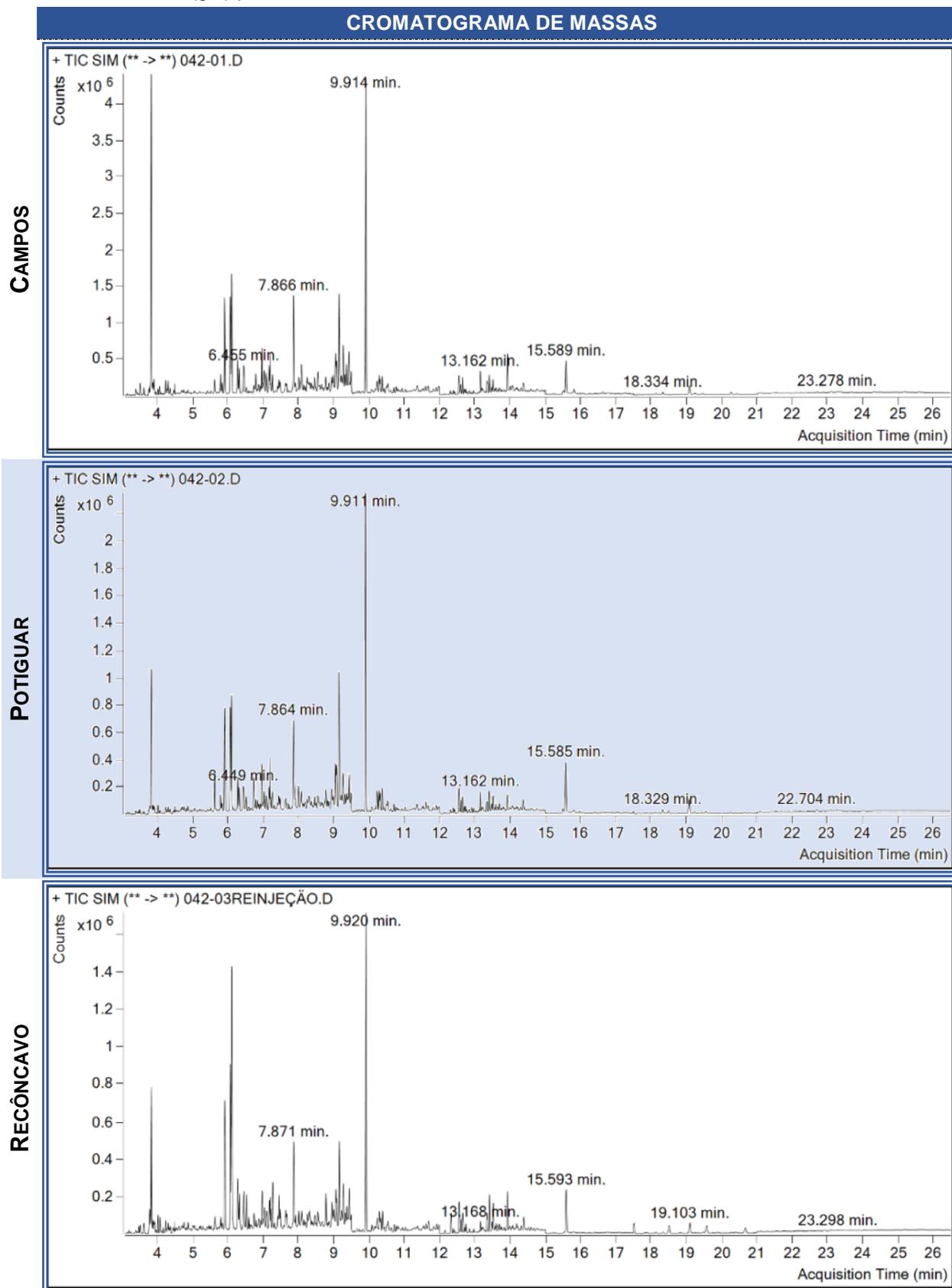
ÓRGÃO	[°API]			
	ÓLEO LEVE	ÓLEO MÉDIO	ÓLEO PESADO	ÓLEO ULTRAPESADO
ALBERTA GOVERNMENT / CANADA	≥34,0	25,0 – 34,0	10,0 – 25,0	≤10,0
U.S. DEPARTMENT OF ENERGY	≥35,1	25,0 – 35,1	10,0 – 25,0	≤10,0
OPEP	≥32,0	26,0 – 32,0	10,5 – 26,0	≤10,5
PETROBRAS OFFSHORE	≥32,0	19,0 – 32,0	14,0 – 19,0	≤14,0
PETROBRAS ONSHORE	≥32,0	18,0 – 32,0	13,0 – 18,0	≤13,0
ANP / BRASIL	≥31,1	22,3 – 31,1	12,0 – 22,3	≤12,0

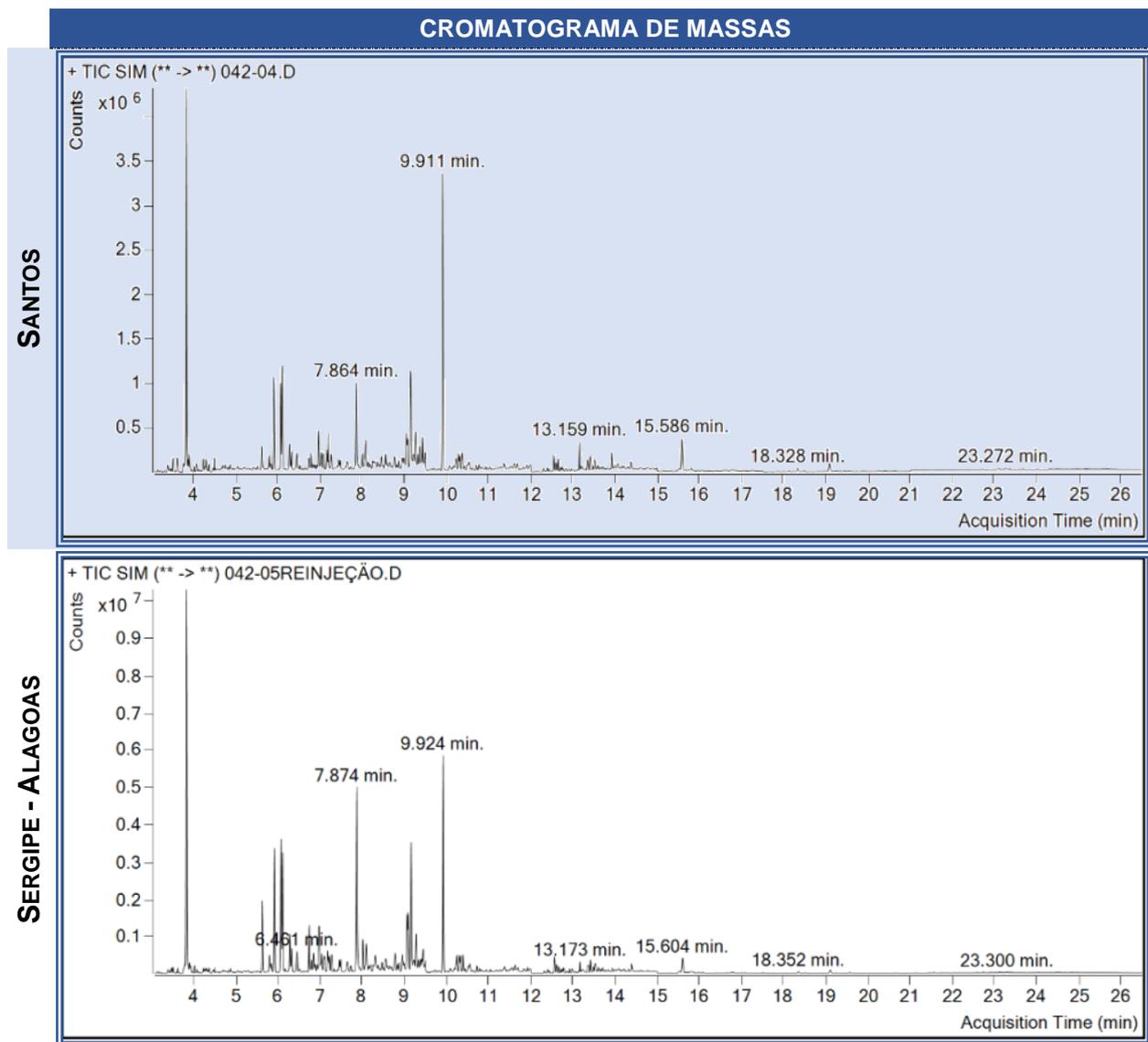
Fonte: Modificado de Gonçalves; Silva (2007).

5.4.1.2 HPA no óleo cru, determinado no tempo zero

Como descrito na seção 4.5.2.2, as amostras de petróleo original foram analisadas, para determinar seus perfis de hidrocarbonetos poliaromáticos. Na Tabela 18 são apresentados os cromatogramas de massas e os dados obtidos.

Tabela 18 – Análise de HPA para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas, usados nos testes de intemperismo do petróleo. Os nomes de cada HPA correspondem com a ordem de eluição nos cromatogramas de massas: Naftaleno, Acenafileno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo (a) Antraceno, Criseno, Benzo (b) Fluoranteno, Benzo (K) Fluoranteno, Benzo (a) pireno, Indeno (123cd) pireno, Dibenzo (ah) Antraceno e Benzo (ghi) perileno

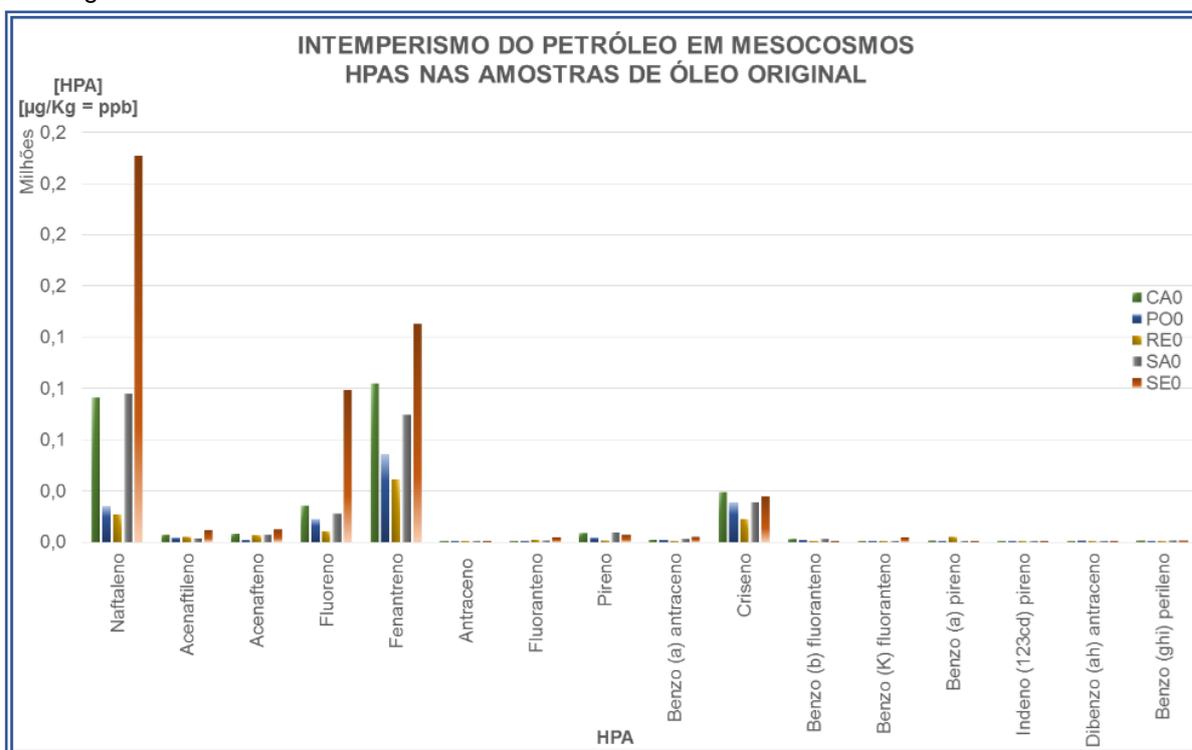




Fonte: A autora (2015).

A Figura 50 mostra a abundância molecular dos HPAs individuais, para os petróleos usados nos experimentos de intemperismo de biomarcadores do petróleo, no tempo zero. O Naftaleno, o Fluoreno, o Fenantreno e o Criseno apresentaram as maiores concentrações. Já os petróleos das Bacias de Santos e Sergipe – Alagoas, continham elevadas quantidades de Naftaleno e Fenantreno, em relação aos demais hidrocarbonetos poliaromáticos.

Figura 50 – HPAs individuais no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo. Os nomes de cada HPA correspondem com a ordem de eluição nos cromatograma de massas da Tabela 18

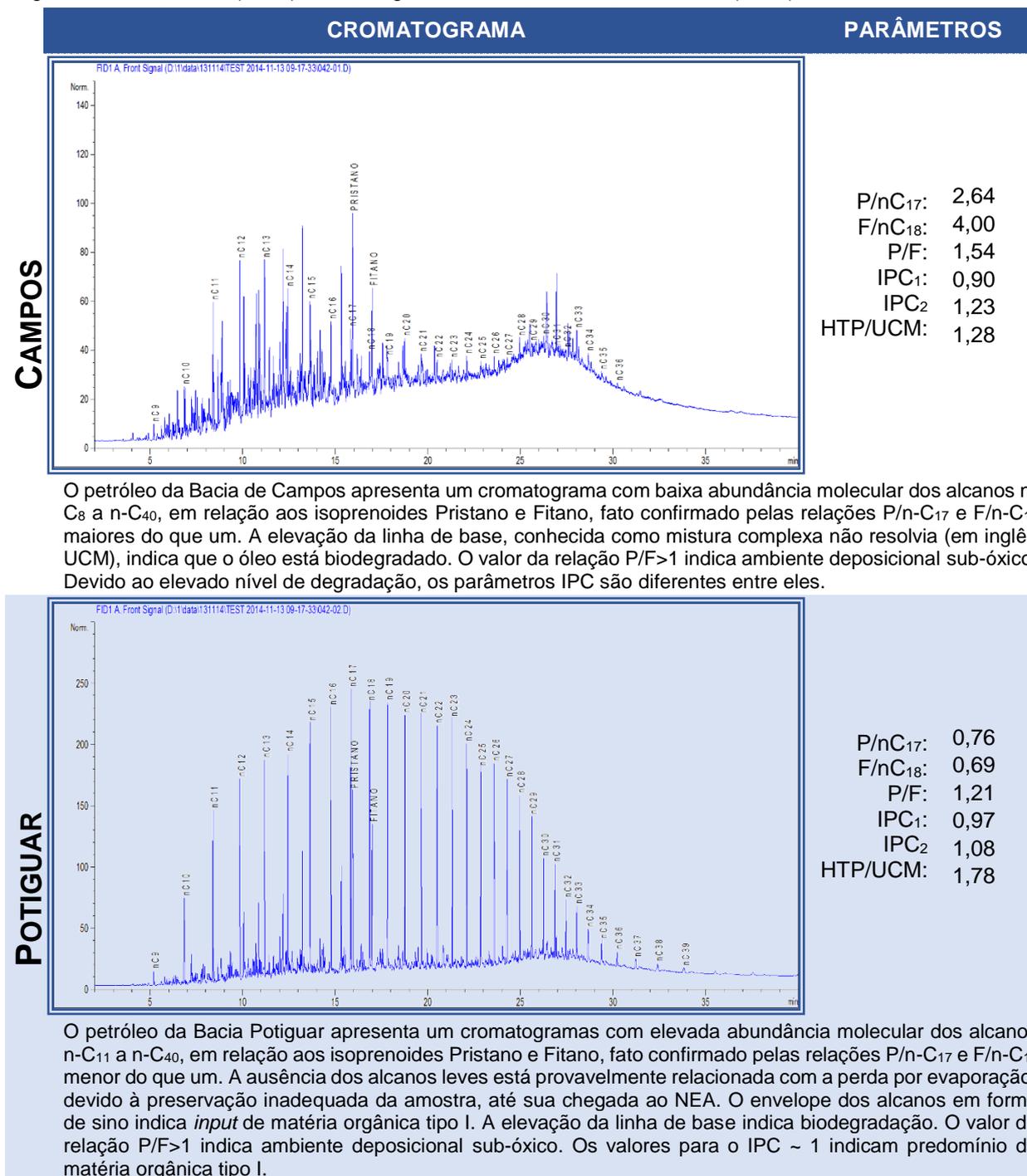


Fonte: A autora (2015).

5.4.1.3 Whole oil no óleo cru, determinado no tempo zero

Como descrito na seção 4.5.2.3, as amostras de petróleo original foram analisadas para determinar seu perfil de n-alcenos, isoprenoides (Pristano e Fitano) e UCM. A Tabela 19 mostra os perfis cromatográficos e os parâmetros geoquímicos mais relevantes da análise *Whole oil*. Observa-se que todas as amostras apresentaram perda parcial dos compostos leves $C < 15$. Isto provavelmente se deve a perda por evaporação durante seu armazenamento e transporte, antes de sua recepção na UFBA/NEA/LEPETRO.

Tabela 19 – Análise *whole oil* no tempo zero, para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas, usados nos testes de intemperismo do petróleo. IPC₁, segundo Tissot; Welte (1982). IPC₂, segundo Peters; Walters; Moldowan (2005)

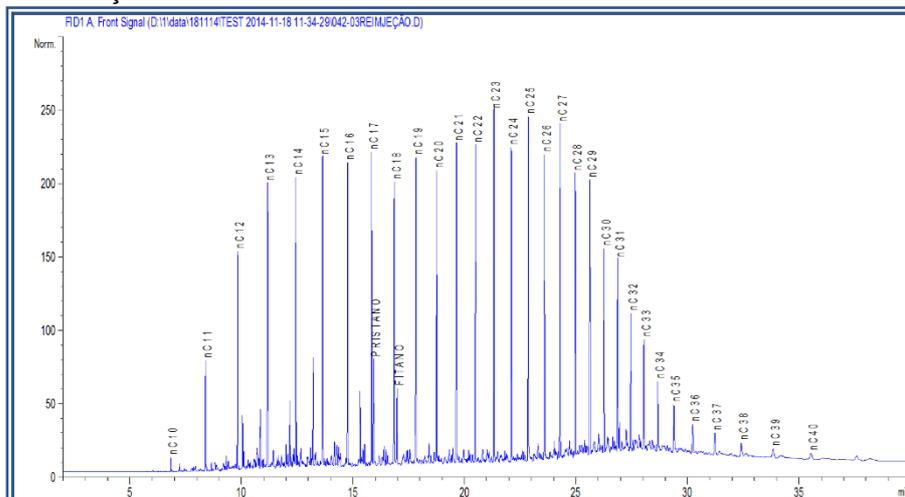


CROMATOGRAMA

PARÂMETROS

Continuação Tabela 19

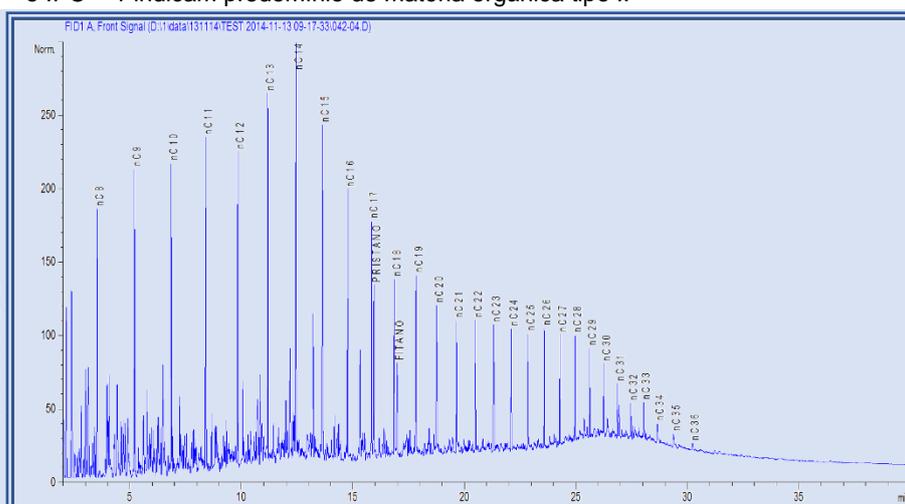
RECÔNCAVO



P/nC₁₇: 0,44
 F/nC₁₈: 0,33
 P/F: 1,48
 IPC₁: 1,10
 IPC₂: 1,14
 HTP/UCM: 3,60

O petróleo da Bacia do Recôncavo apresenta um cromatograma com elevada abundância molecular dos alcanos n-C₈ a n-C₄₀, em relação aos isoprenoides Pristano e Fitano, fato confirmado pelas relações P/n-C₁₇ e F/n-C₁₈ menor do que um. A ausência dos alcanos leves está provavelmente relacionada com a perda por evaporação, devido à preservação inadequada da amostra até a chegada ao NEA. O envelope dos alcanos em forma de dupla sino indica aporte misturado de matéria orgânica tipo I e II. A elevação da linha de base, indica biodegradação leve. O valor da relação P/F > 1 indica ambiente deposicional sub-óxico. Os valores para o IPC ~ 1 indicam predomínio de matéria orgânica tipo I.

SANTOS

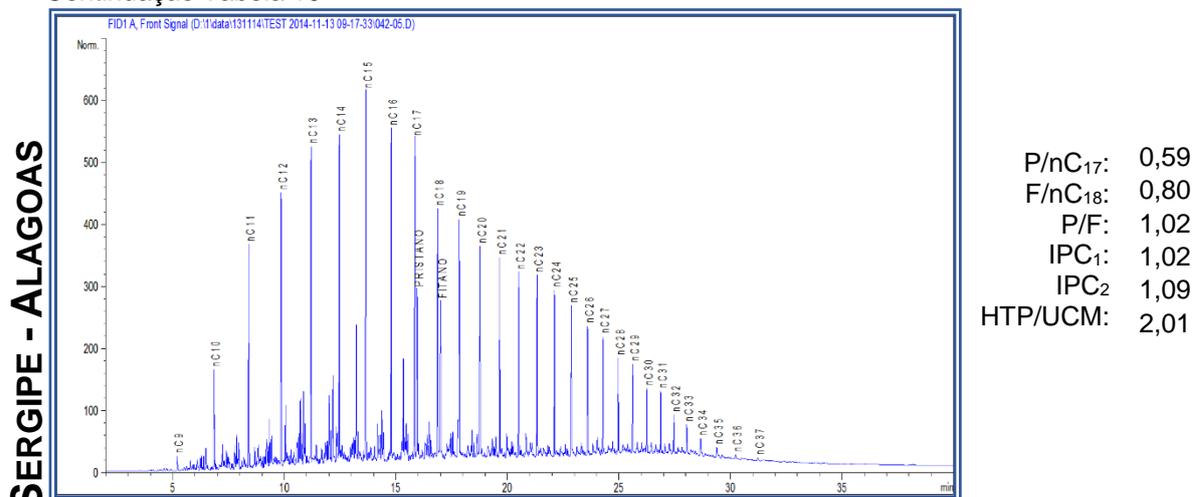


P/nC₁₇: 0,85
 F/nC₁₈: 0,66
 P/F: 1,67
 IPC₁: 1,01
 IPC₂: 1,03
 HTP/UCM: 1,19

O petróleo da Bacia de Santos apresenta um cromatograma com elevada abundância molecular dos alcanos n-C₈ a n-C₄₀, em relação aos isoprenoides Pristano e Fitano, fato confirmado pelas relações P/n-C₁₇ e F/n-C₁₈ menor do que um. O envelope dos alcanos em forma de duplo sino indica aporte misturado de matéria orgânica tipo I e II ou III. A elevação da linha de base, indica biodegradação leve. O valor da relação P/F > 1 indica ambiente deposicional sub-óxico. Os valores para o IPC ~ 1 indicam predomínio de matéria orgânica tipo I.

CROMATOGRAMA PARÂMETROS

Continuação Tabela 19



O petróleo da Bacia de Sergipe - Alagoas apresenta um cromatograma com elevada abundância molecular dos alcanos n-C₈ a n-C₄₀, em relação aos isoprenoides Pristano e Fitano, fato confirmado pelas relações P/n-C₁₇ e F/n-C₁₈ menor a um. A ausência dos alcanos leves, está provavelmente relacionada com a perda por evaporação, devido à preservação inadequada da amostra, até a chegada ao NEA. O envelope dos alcanos em forma de sino indica aporte de matéria orgânica tipo I. O valor da relação P/F > 1 indica ambiente deposicional sub-óxico. Os valores para o IPC ~ 1 indicam predomínio de matéria orgânica tipo I.

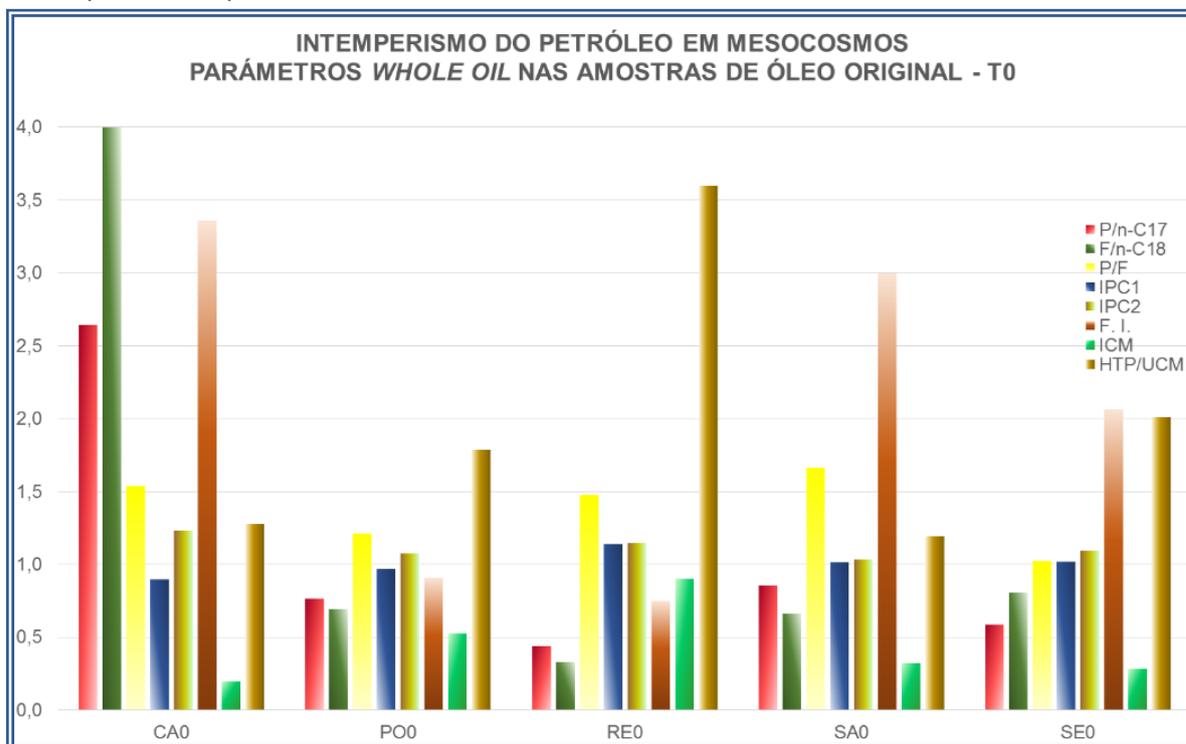
Fonte: A autora (2015).

Com base nos dados de *whole oil* obtidos para as amostras de petróleo originais (tempo zero), foi feita a caracterização geoquímica em relação ao ambiente deposicional, *input* de matéria orgânica e nível de degradação. Os parâmetros foram calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5, do presente documento.

Os valores para o índice preferencial de carbonos (IPC), calculados a partir das fórmulas propostas por Tissot e Welte (1982) e Peters e colaboradores (2005), permitem elucidar de que se trata de parâmetros semelhantes, se bem que a fundamentação matemática apresenta grande diferença, como comprovado pela Equação 7, da seção 3.8.

Os parâmetros baseados na análise *whole oil* (Figura 51), mostram a diferença geoquímica das amostras de petróleo usadas nos testes de intemperismo. A relação P/F maior que 1 para todos os óleos indica ambiente deposicional sub-óxico.

Figura 51 – Parâmetros *whole oil*, no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5.

O petróleo da Bacia de Campos exibiu os maiores valores para as relações P/n-C₁₇, F/n-C₁₈ e Fator Intempérico, indicando que dos petróleos estudados, é o que tinha o nível de degradação mais elevado desde o tempo zero. Em contraposição, o petróleo da Bacia do Recôncavo é mais preservado, ou seja, apresenta alcanos normais em elevadas concentrações, fato confirmado pelo valor paramétrico da relação HTP/UCM.

Pelas relações P/n-C₁₇, F/n-C₁₈ e HTP/UCM (Figura 51), os petróleos das Bacias do Recôncavo e de Sergipe – Alagoas, apresentaram grande abundância de alcanos n-C₈ a n-C₄₀. Já os resultados das análises do petróleo da Bacia de Campos, indicam alteração do perfil de alcanos e elevação da UCM como indício de degradação. Finalmente, os petróleos das Bacias de Potiguar apresentaram um baixo nível de degradação e o de Santos baixa maturidade, isto em relação aos valores de HTP/UCM, talvez pelo fato das amostras terem perdido compostos leves durante seu armazenamento e transporte.

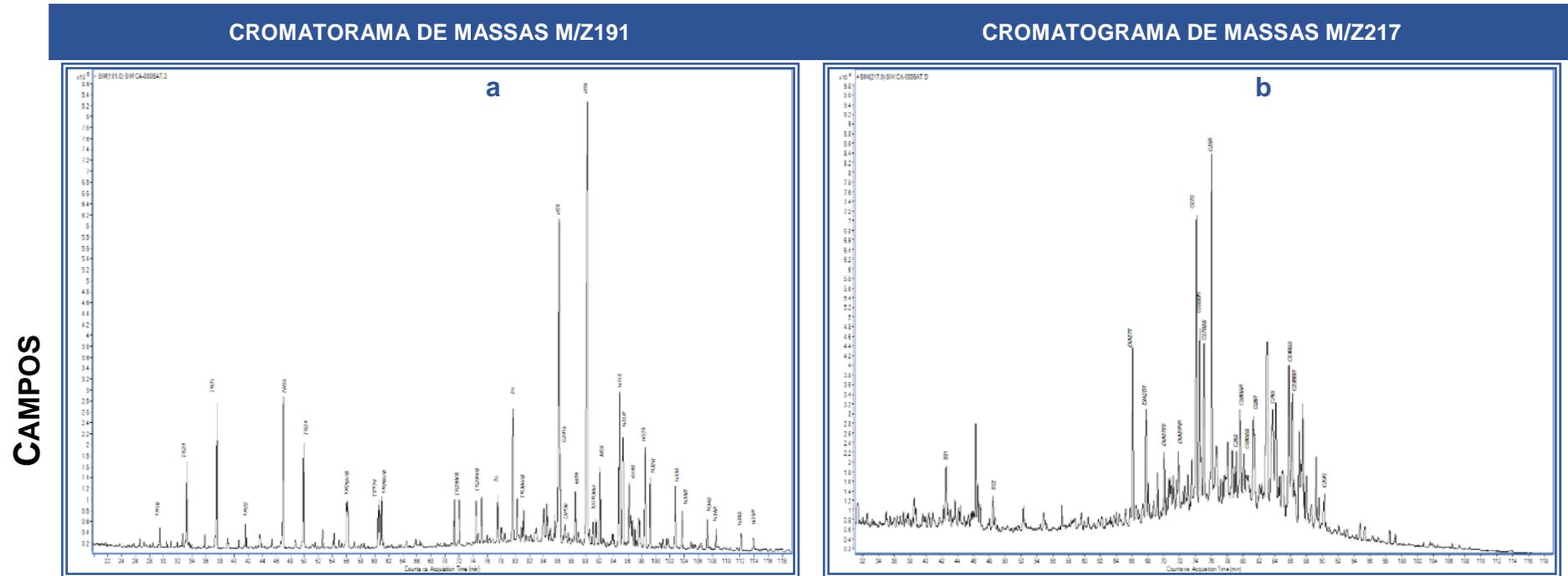
5.4.1.4 Cromatografia Líquida SAR realizada no óleo cru, no tempo zero

As amostras de óleo cru, das Bacias sedimentares de Campos, Recôncavo, Potiguar, Santos e Sergipe – Alagoas, foram separadas nas suas três frações, segundo o estabelecido na seção 4.4.2.4. O interesse principal dessa análise foi obter a fração de hidrocarbonetos saturados, para a posterior avaliação dos biomarcadores presentes em cada amostra. Assim, os dados obtidos não serão apresentados nem avaliados neste documento.

5.4.1.5 Biomarcadores na fração de hidrocarbonetos saturados, no óleo cru, para o tempo zero

Como o descrito na seção 4.5.2.5, as amostras de petróleo original foram analisadas para determinar seu perfil de biomarcadores saturados, monitorando os íons moleculares $m/z191$ e $m/z217$. A Tabela 20 expõe os cromatogramas de massas dos íons $m/z191$ e $m/z217$ das amostras de óleo cru no tempo zero.

Tabela 20 – Cromatogramas de massas dos biomarcadores na fração dos hidrocarbonetos saturados ($m/z191$ e $m/z217$), no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo



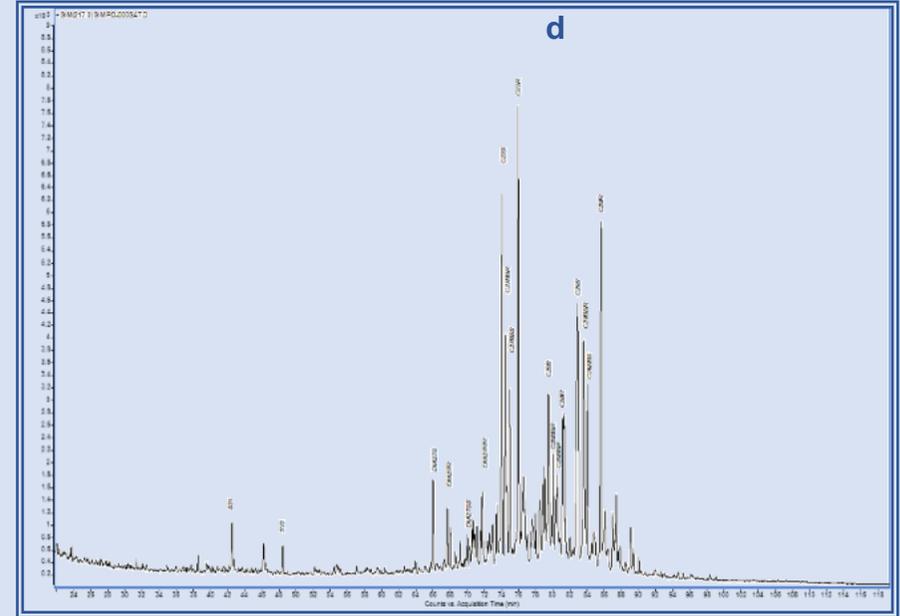
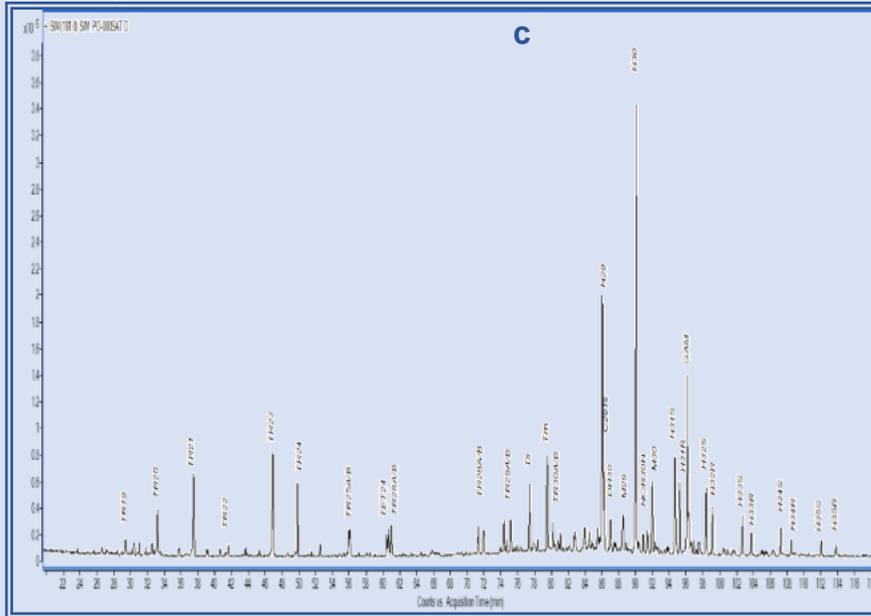
Os perfis cromatográficos dos terpanos (a: $m/z191$) para o petróleo da Bacia de Campos mostra a preservação dos tricíclicos (TR), dos hopanos (H) e da série homóloga dos homohopanos (H32 a H35). O H29 mostra grande abundância molecular. O gamacerano está presente. Já os pentacíclicos, diasteranos e esteranos (b: $m/z217$), estão alterados pelos procesos de biodegradação.

CROMATORAMA DE MASSAS M/Z191

CROMATOGRAMA DE MASSAS M/Z217

Continuação Tabela 20

POTIGUAR



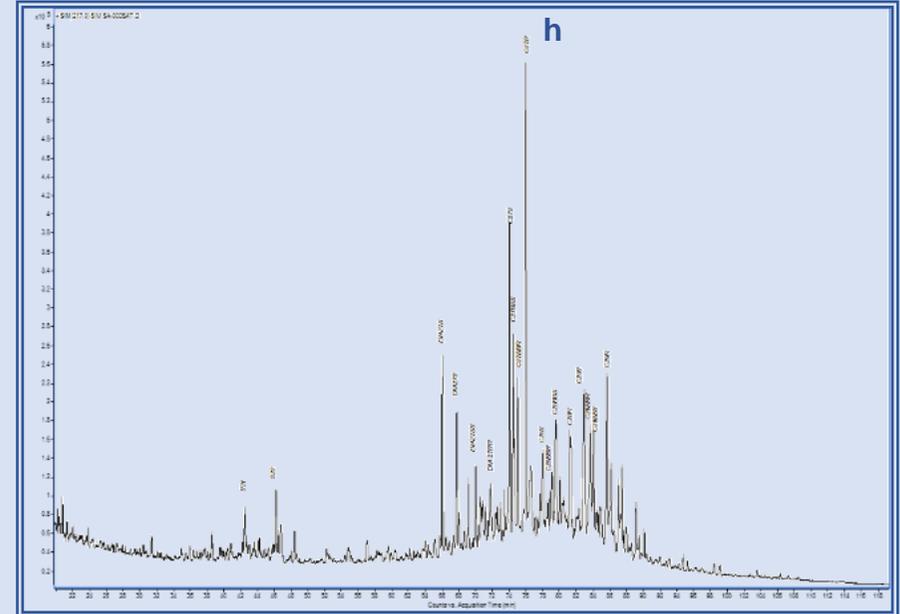
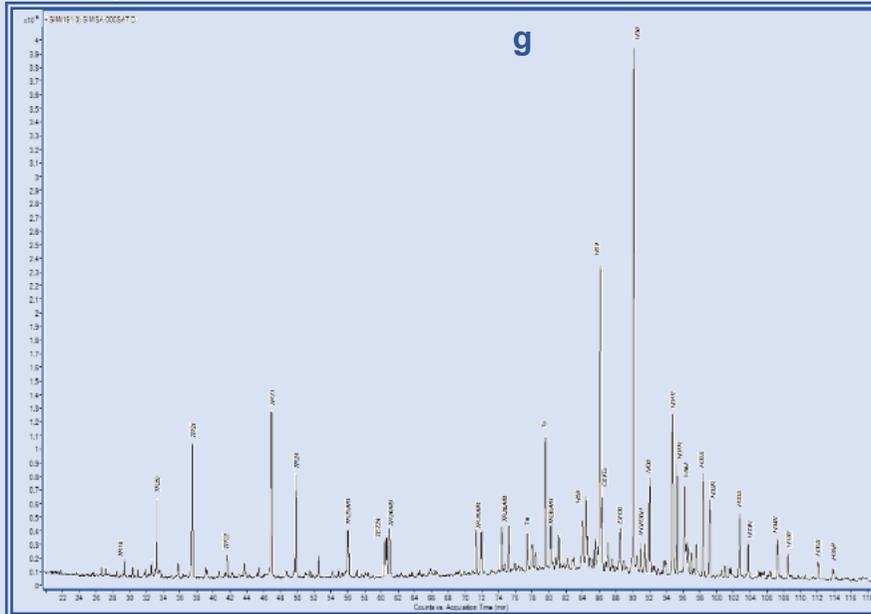
Os perfis cromatográficos dos terpanos (c: m/z191) para o petróleo da Bacia Potiguar mostra os tricíclicos (TR), os hopanos (H) e a série homóloga dos homohopanos (H32 a H35). O H29 mostra grande abundância molecular. O gamacerano está presente. Os diasteranos e esteranos (d: m/z217) estão presentes.

CROMATORAMA DE MASSAS M/Z191

CROMATOGRAMA DE MASSAS M/Z217

Continuação Tabela 20

SANTOS



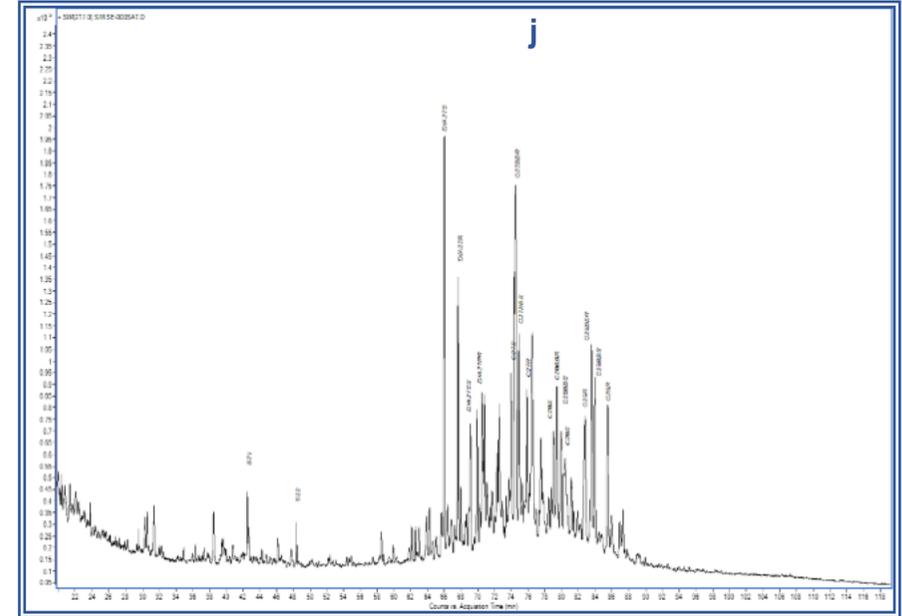
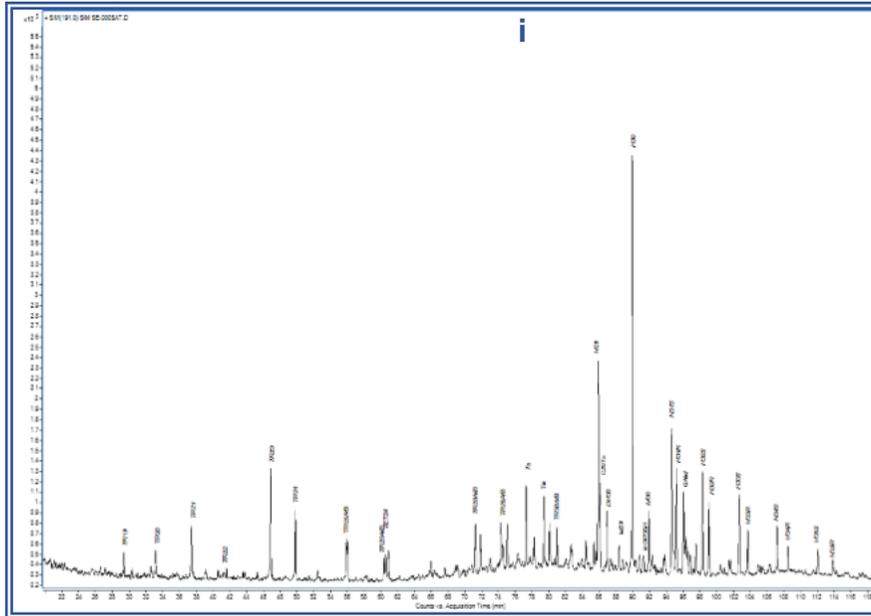
Os perfis cromatográficos dos terpanos (g: m/z191) para o petróleo da Bacia de Santos mostra grande desenvolvimento dos tricíclicos (TR), dos hopanos (H) e da série homóloga dos homohopanos (H32 a H35). O H29 mostra grande abundância molecular. O gamacerano está presente. Os pentacíclicos diasteranos e esteranos (h: m/z217) estão presentes.

CROMATORAMA DE MASSAS M/Z191

CROMATOGRAMA DE MASSAS M/Z217

Continuação Tabela 20

SERGIPE - ALAGOAS



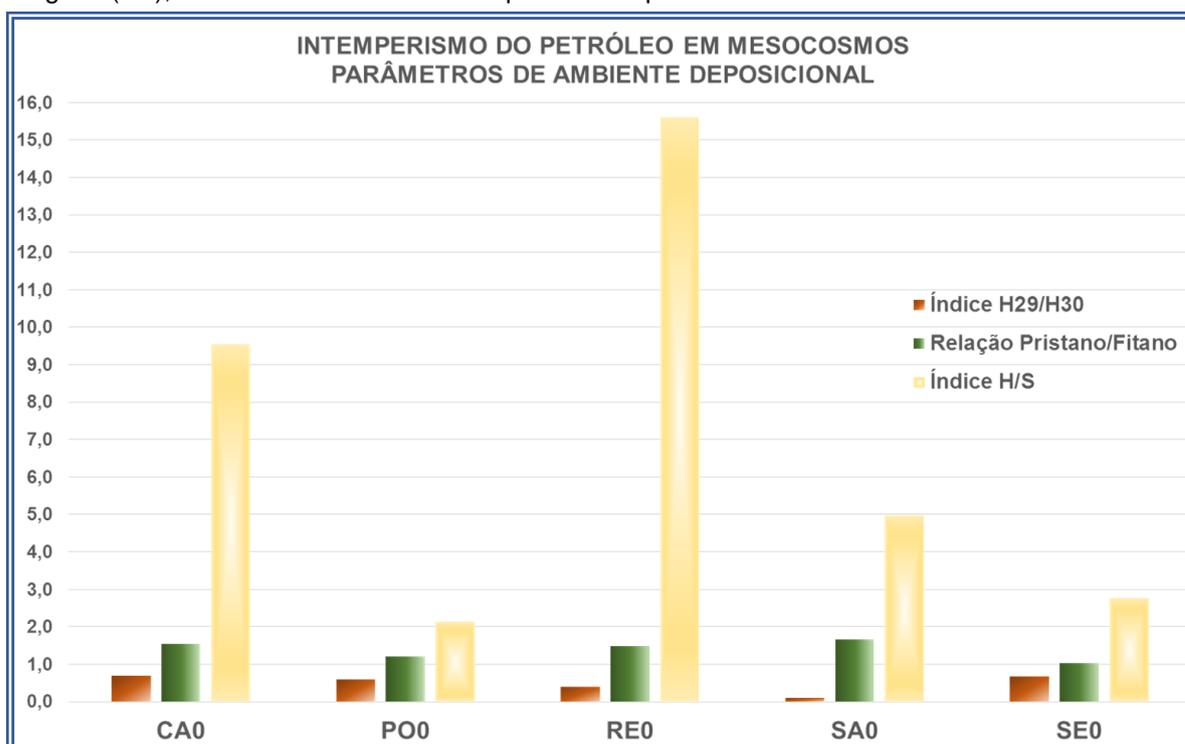
Os perfis cromatográficos dos terpanos (i: m/z191) para o petróleo da Bacia de Sergipe - Alagoas mostra grande desenvolvimento dos tricíclicos (TR), dos hopanos (H) e da série homóloga dos homohopanos (H32 a H35). O H29 mostra grande abundância molecular. O gamacerano está presente. Os pentacíclicos, diasteranos e esteranos (j: m/z217) estão presentes.

Fonte: A autora (2015).

Com base nos dados de *whole oil* e dos biomarcadores na fração dos hidrocarbonetos saturados obtidos para as amostras de petróleo originais (tempo zero), foi feita a caracterização geoquímica, em relação ao ambiente deposicional da rocha geradora, *input* de matéria orgânica e nível de degradação. Os parâmetros foram calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5 do presente documento. Todos os dados e valores paramétricos calculados, são apresentados no ANEXO 6.

Os parâmetros para ambiente deposicional das rochas que geraram os petróleos usados nos testes de intemperismo do petróleo, detalhados na Figura 52, indicam ambiente subóxico, pelas relações P/F e H29/H30; já o índice hopanos/esteranos (H/S) indica que se trata de um ambiente lacustre; no tocante a Sergipe – Alagoas, indica um ambiente marinho (índice H/S < 5 ou baixo). Peters; Walters; Moldowan (2005), sugerem a relação S/H para o *input* de matéria orgânica e ambiente deposicional, o qual é inverso àquele apresentado nesta pesquisa. Entretanto, verifica-se que o significado de ambas as relações (H/S e S/H) é geoquimicamente equivalente.

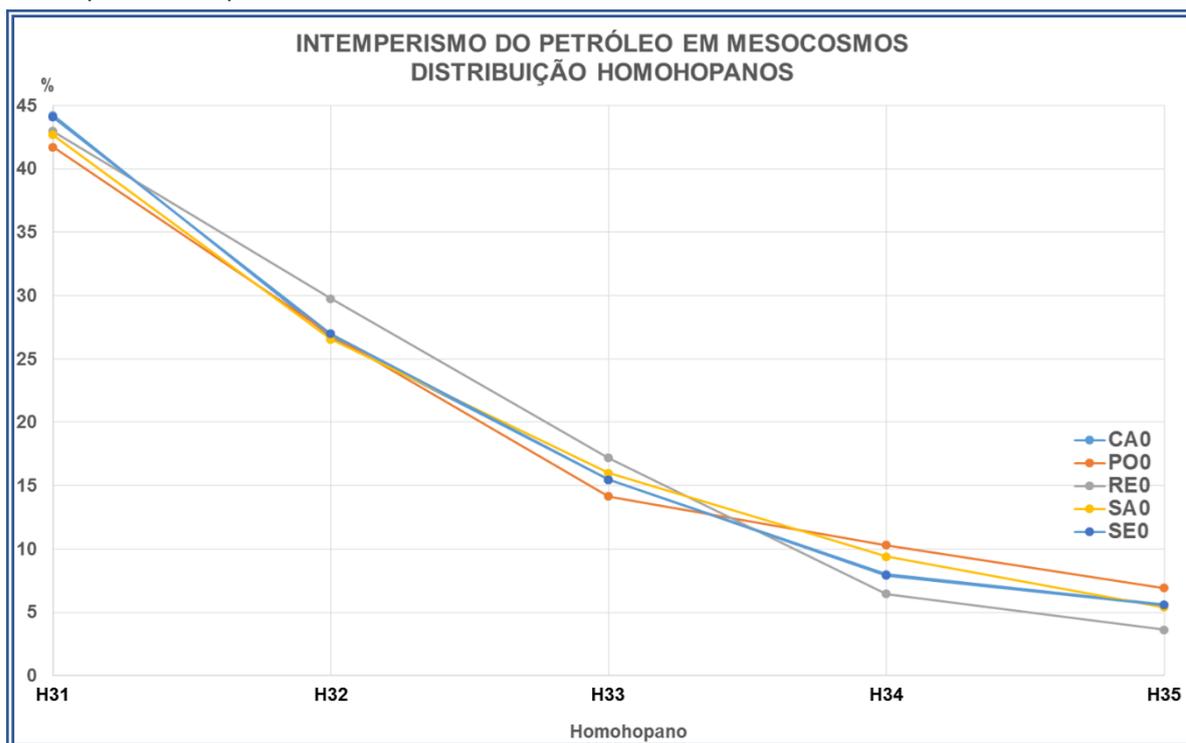
Figura 52 – Parâmetros geoquímicos para o ambiente deposicional, no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5.

A Figura 53 mostra a distribuição dos homohopanos, sem apresentar inversões de qualquer um desses homohopanos, o que descarta a hipótese de serem considerados ambientes deposicionais salobros ou hipersalinos para os óleos crus avaliados.

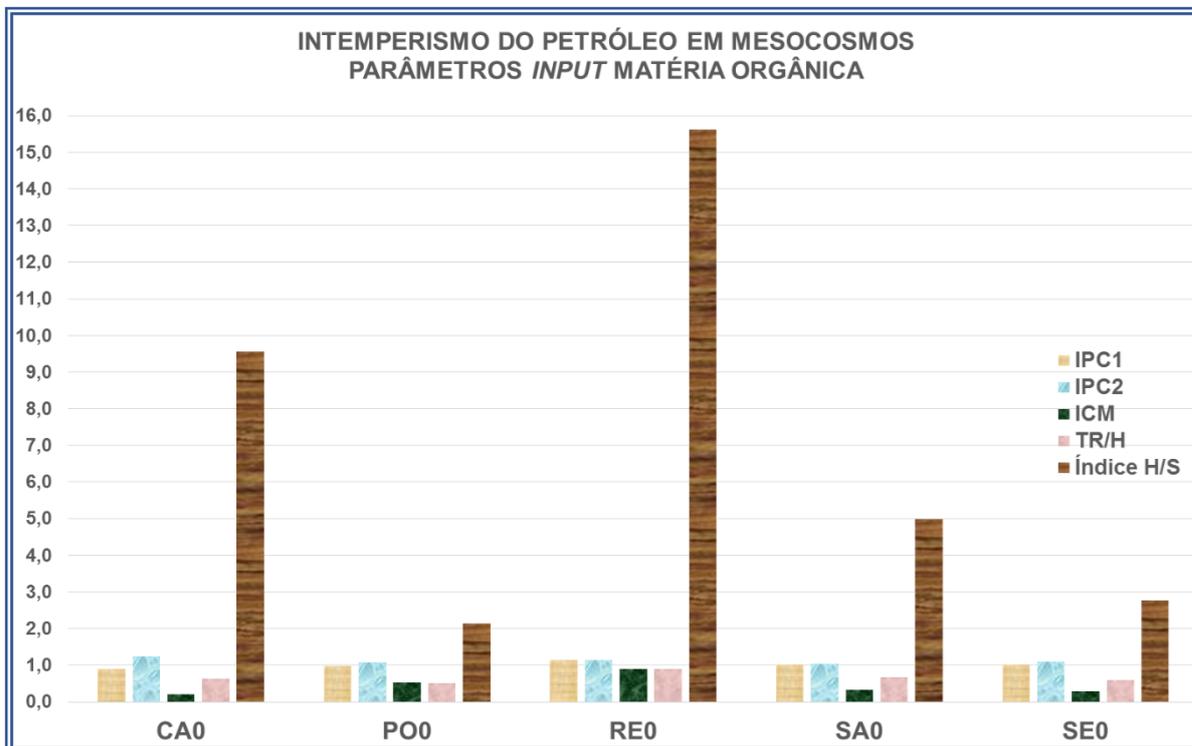
Figura 53 – Distribuição da série homóloga dos homohopanos H31(S+R) – H35(S+R) para o ambiente deposicional da rocha geradora, no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5.

Os parâmetros geoquímicos para o aporte ou *input* de matéria orgânica apresentados na Figura 54, indicam predomínio de material tipo I, para todos os petróleos. Isso é evidenciado pelos valores próximos de 1 para as relações IPC, menores que 1 para ICM e maiores que 1 para o índice dos tricíclicos/hopanos.

Figura 54 – Parâmetros geoquímicos para o *input* da matéria orgânica, no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo

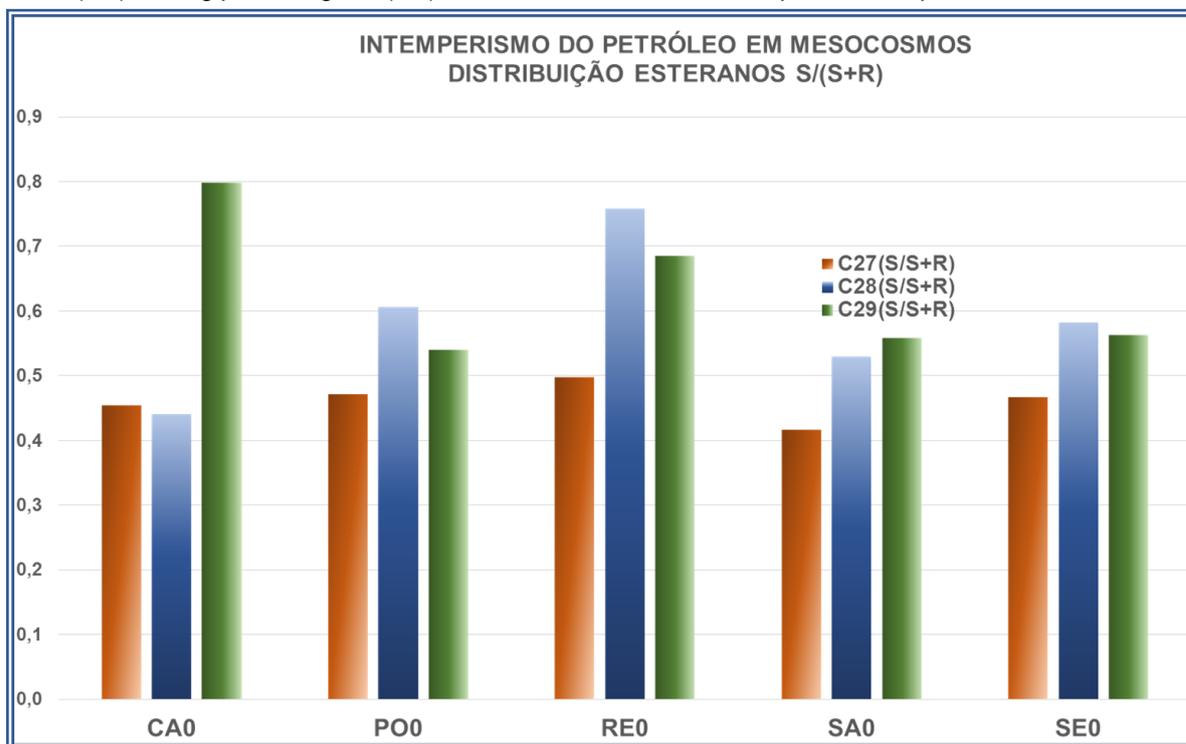


Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5.

Outro parâmetro utilizado na avaliação do aporte da matéria orgânica é a distribuição dos esteranos detalhados na Figura 55. Esta relação mostra aporte de matéria orgânica tipo III para os petróleos das Bacias de Campos e do Recôncavo. O petróleo da Bacia Potiguar mostra aporte de matéria orgânica tipo II, enquanto que o óleo da Bacia de Sergipe – Alagoas exibe predomínio de matéria orgânica dos tipos I e II. O petróleo da Bacia de Santos, mostra aporte de matéria orgânica lacustrina, tipo I.

É importante salientar que quando uma amostra de petróleo está alterada por degradação, como é o caso do petróleo da Bacia de Campos, os parâmetros geoquímicos devem ser avaliados com cautela.

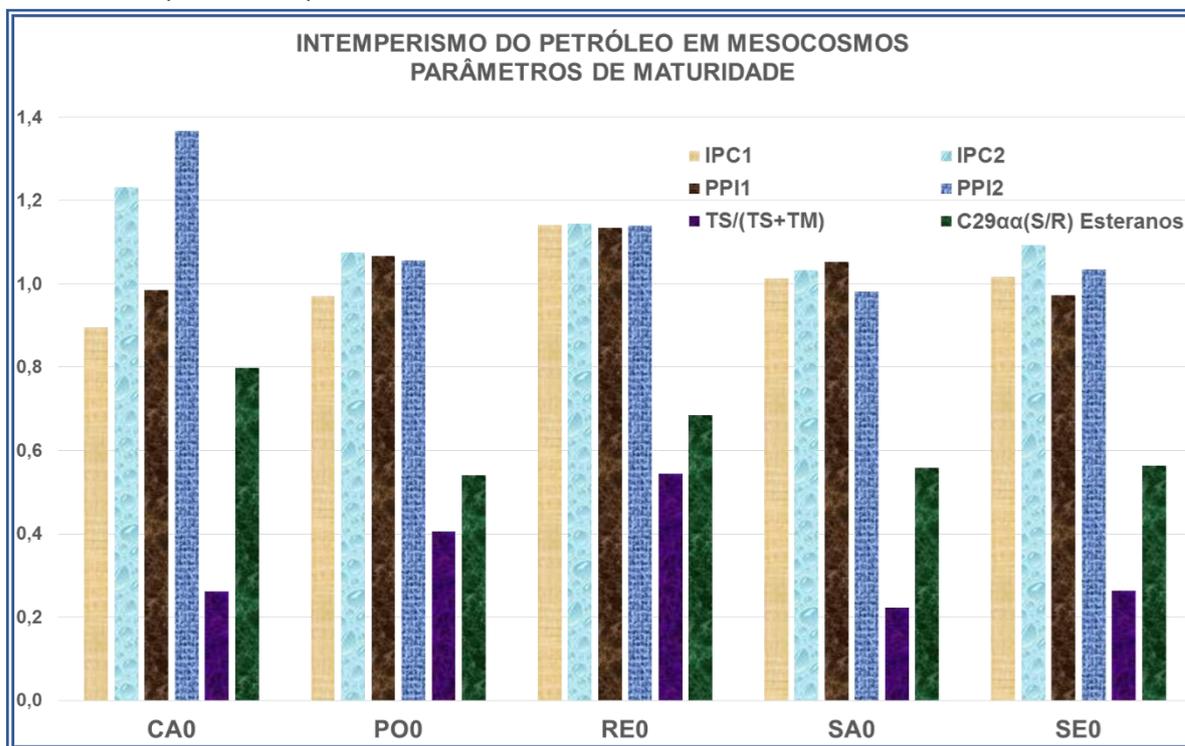
Figura 55 – Distribuição dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} , para o *input* da matéria orgânica, no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5.

Os parâmetros para a maturidade termal mostrados na Figura 56, e segundo o estabelecido no ANEXO 5, indicam que as amostras são maduras, pelos valores próximos de 1 para os índices IPC e PPI. É importante salientar que para petróleos alterados ou degradados, esses parâmetros devem ser analisados com cautela. Valores acima de 0,50 para o índice $C_{29}\alpha\alpha$ (S/S+R) esteranos, indicam amostras na janela de geração, o que confirma que os petróleos usados na pesquisa estão evoluídos termicamente. Já o índice T_s/T_s+T_m , está alterado, especialmente para o petróleo da Bacia de Campos, que mostra evidências de degradação já no reservatório.

Figura 56 – Parâmetros para a maturação, no tempo zero (0), para os óleos crus das Bacias sedimentares de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), usados nos testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO INTEMPERIZADO

Conforme descrito na seção 4 do presente documento, as amostras obtidas dos testes de intemperismo do petróleo, foram analisadas, atingindo os resultados apresentados nas próximas seções.

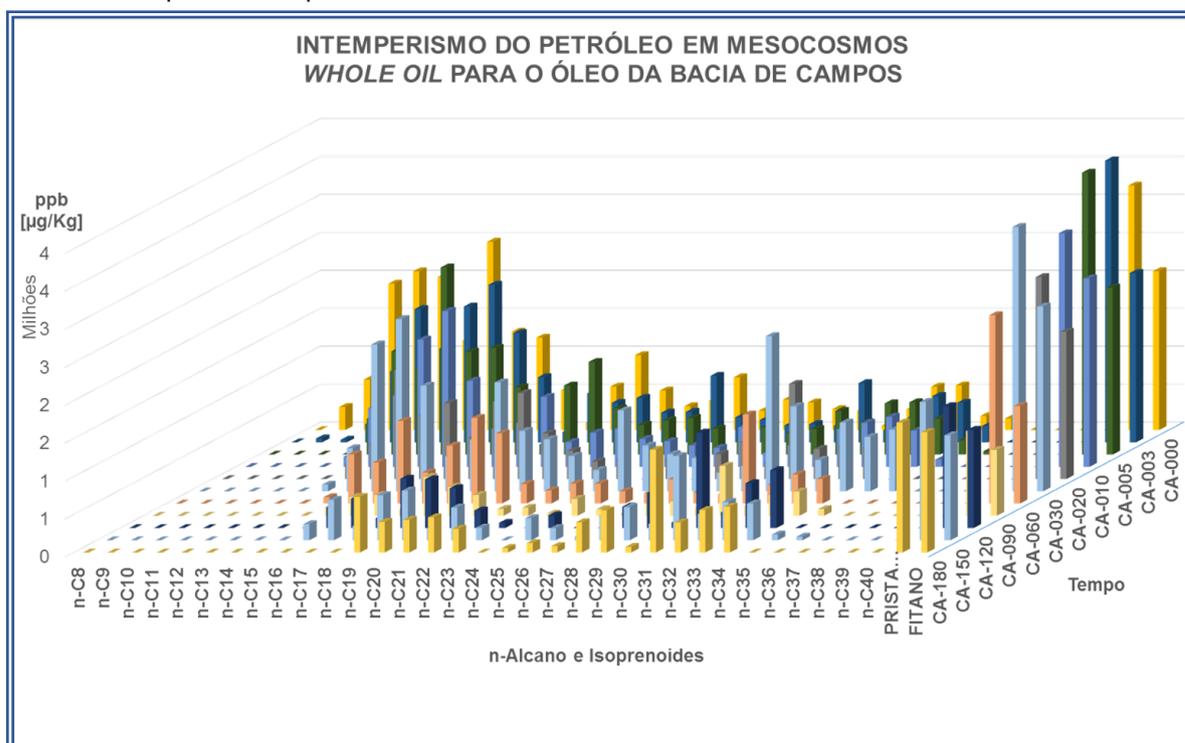
Os resultados das análises de *whole oil*, e HPA foram obtidos segundo o proposto na Tabela 5. Da mesma forma, os resultados para os biomarcadores também foram avaliados a cada 30 dias. Os dados de HPAs, serão mostrados de forma bruta (sem serem tratados), assim, sua análise intempérica não será incluída no presente trabalho. Os dados de cada análise e o cálculo dos valores paramétricos são detalhados no ANEXO 7.

5.5.1 Caracterização do petróleo intemperizado da Bacia de Campos

O perfil *whole oil* (n-Alcanos e isoprenoides) para os testes de intemperismo do petróleo da Bacia de Campos, é apresentado na Figura 57. A abundância molecular dos alcanos normais e dos isoprenoides Pristano e Fitano, decresceram com o tempo, durante os experimentos. Os alcanos n-C₈ a n-C₁₅ e os acima de n-C₃₅, exibiram

concentrações abaixo do limite de quantificação, a partir da amostragem do dia 30. A partir da amostragem do dia 120, observou-se aumento da concentração dos alcanos, provavelmente pela oxidação de outros compostos que os originaram, ou por mecanismos de fracionamento molecular, segundo o descrito na seção 3.5, Figura 27. É relevante enfatizar que o petróleo usado nos testes do intemperismo, já apresentava algum nível de degradação, especialmente para os alcanos lineares, como foi descrito na seção 5.4.1.3 (Tabela 19).

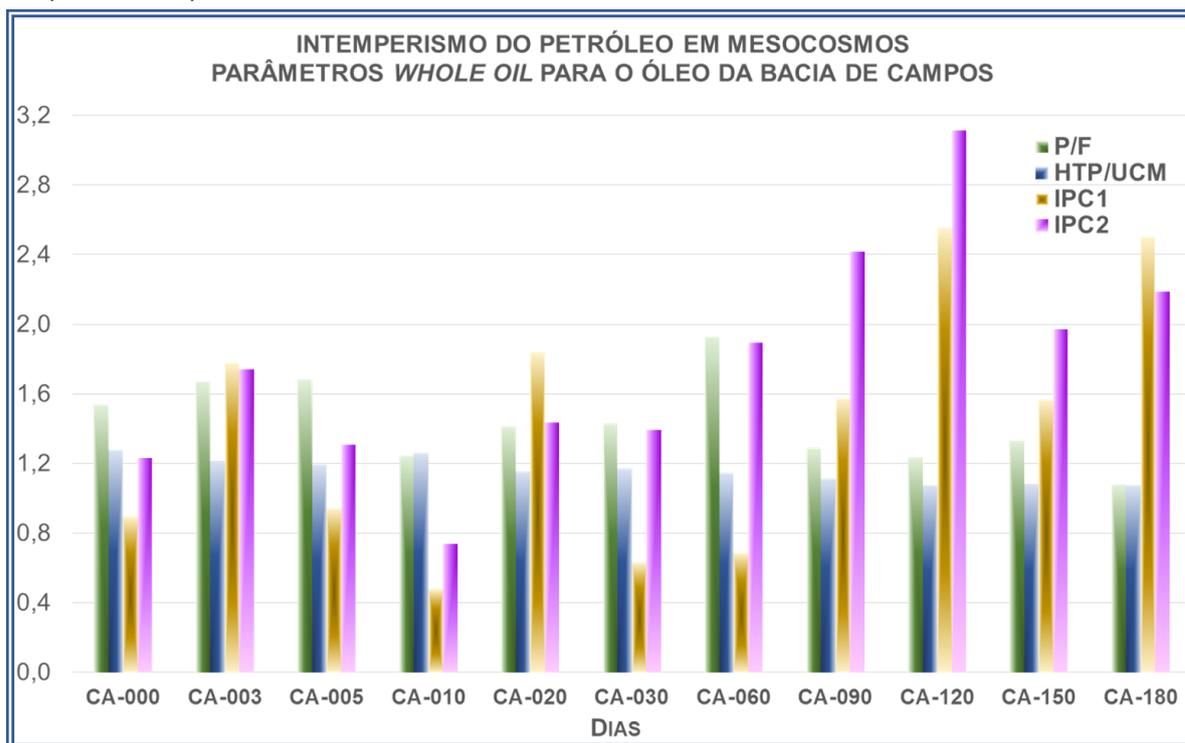
Figura 57 – Perfil de n-Alcanos e isoprenoides para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

As relações P/F e HTP/UCM, exibidas na Figura 58 mostram tendência multimodal decrescente no tempo. Os índices IPC cresceram no mesmo período, provavelmente pela oxidação de outros compostos que os originaram, segundo o descrito na seção 3.5, Figura 27, e que incrementam a concentração dos alcanos lineares, avaliados mediante os fatores IPC.

Figura 58 – Parâmetros *whole oil* para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5.

O comportamento multimodal ou cíclico dos alcanos, provavelmente se deve aos processos biogeoquímicos implícitos às características dos mesocosmos de simulação do petróleo da Bacia de Campos, e da sua composição. Esse comportamento propicia a degradação dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos, como é reportado por Peters e colaboradores (2005) e detalhado na seção 3.5, Figura 27.

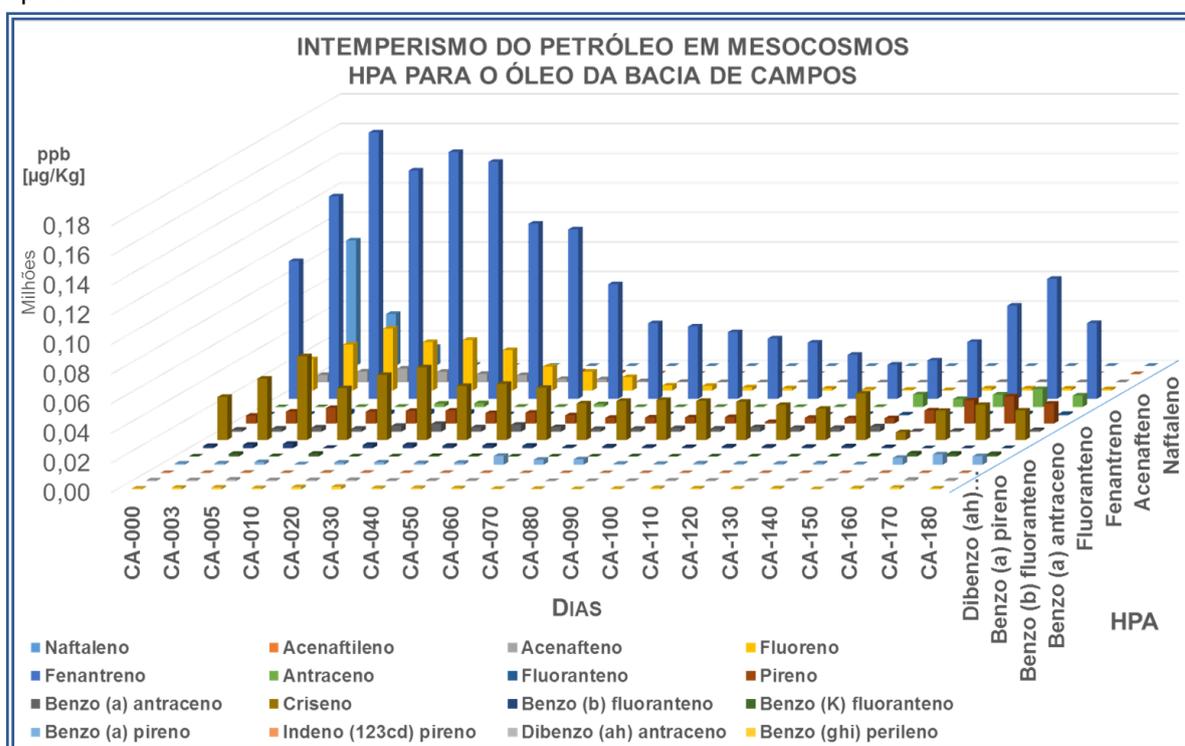
Em estudos prévios da avaliação do intemperismo do petróleo da Bacia de Campos, feitos por Brito (2009), usando dois óleos crus (Albacora e Marlim), verificou-se que a relação P/F decresceu rapidamente no tempo. Uma provável diferença do que aconteceu com Brito (2009), em relação aos dados obtidos neste trabalho, seria o tipo de óleo usado nos testes, dado que o usado na presente pesquisa já apresentava degradação (Fm. Carapebus), no início dos testes (assemelhando-se um pouco ao petróleo de Marlin utilizados nos experimentos de Brito).

A distribuição dos HPAs no tempo, para os testes de intemperismo do petróleo da Bacia de Campos, é detalhada na Figura 59 e os HPAs totais são exibidos na Figura 60. Se observa na Figura 59 o predomínio do Fenantreno e do Criseno, já o Fluoreno e

o Pireno decresceram até o LDQ. O Antraceno incrementou sua abundância a partir do dia 140.

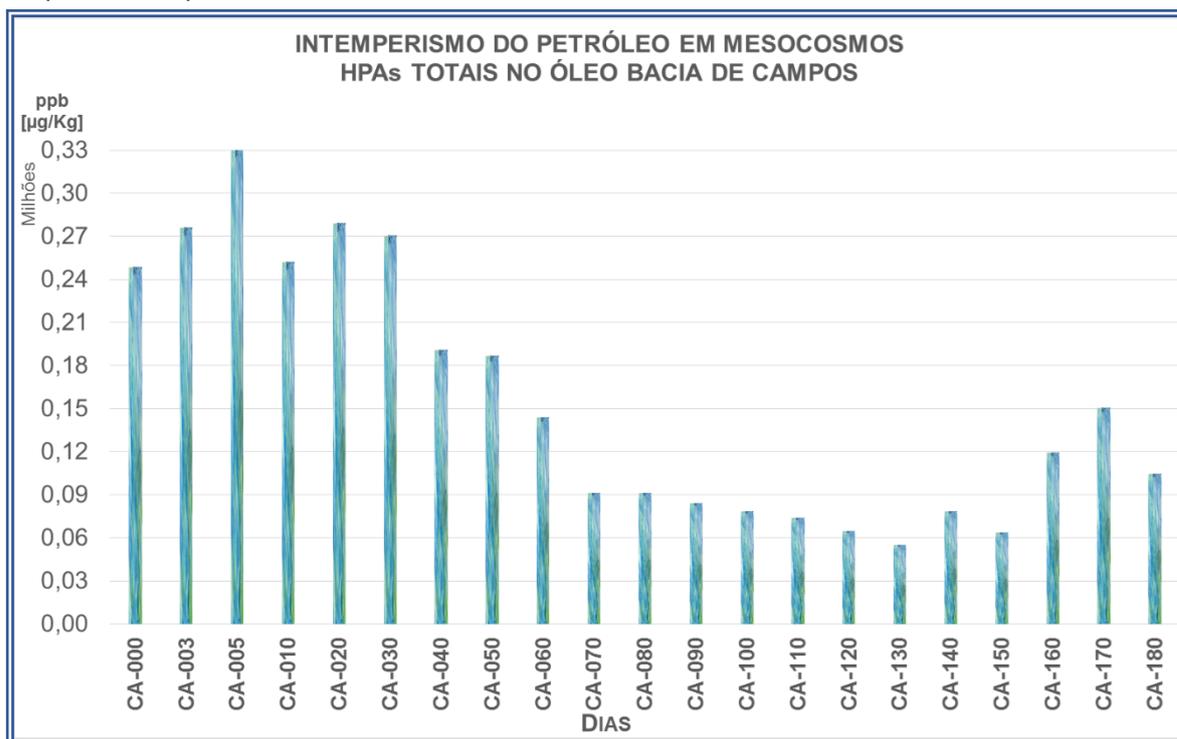
As concentrações parciais e totais dos HPAs intemperizados nas unidades de simulação para o petróleo de Campos, reagiram periodicamente com aumento e diminuição da concentração, mas com tendência a decrescer. Os alcanos se comportaram da mesma maneira, e isto provavelmente se relaciona com mecanismos e fracionamento molecular e/ou com processos oxidantes das moléculas mais complexas (seção 3.5, Figura 27), para os compostos analisados por cromatografia gasosa.

Figura 59 – Perfil de HPAs para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

Figura 60 – Perfil de HPAs totais para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo

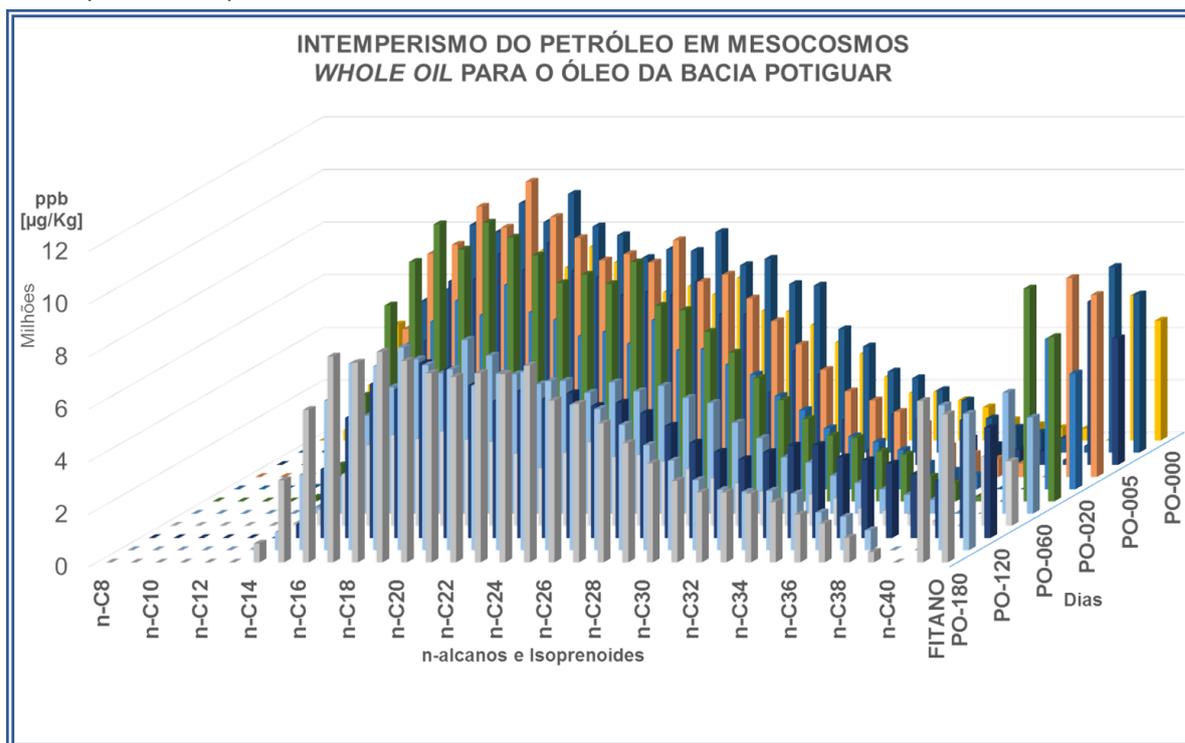


Fonte: A autora (2015).

5.5.2 Caracterização do petróleo intemperizado da Bacia Potiguar

Segundo o mostrado na Figura 61, a abundância molecular dos alcanos normais e dos isoprenoides Pristano e Fitano, para o óleo intemperizado da Bacia Potiguar (PO), decresceram com o tempo. Os alcanos $n\text{-C}_8$ a $n\text{-C}_{13}$ exibiram concentrações abaixo do limite de quantificação, a partir da amostragem do dia 30. A partir da amostragem do dia 120, observou-se aumento na concentração dos alcanos, provavelmente associado com mecanismos de fracionamento molecular (no qual há um aparente aumento de certos compostos, devido a perda de moléculas de maior abundância e peso molecular) e processos de oxidação como aquele descrito na seção 3.5, Figura 27.

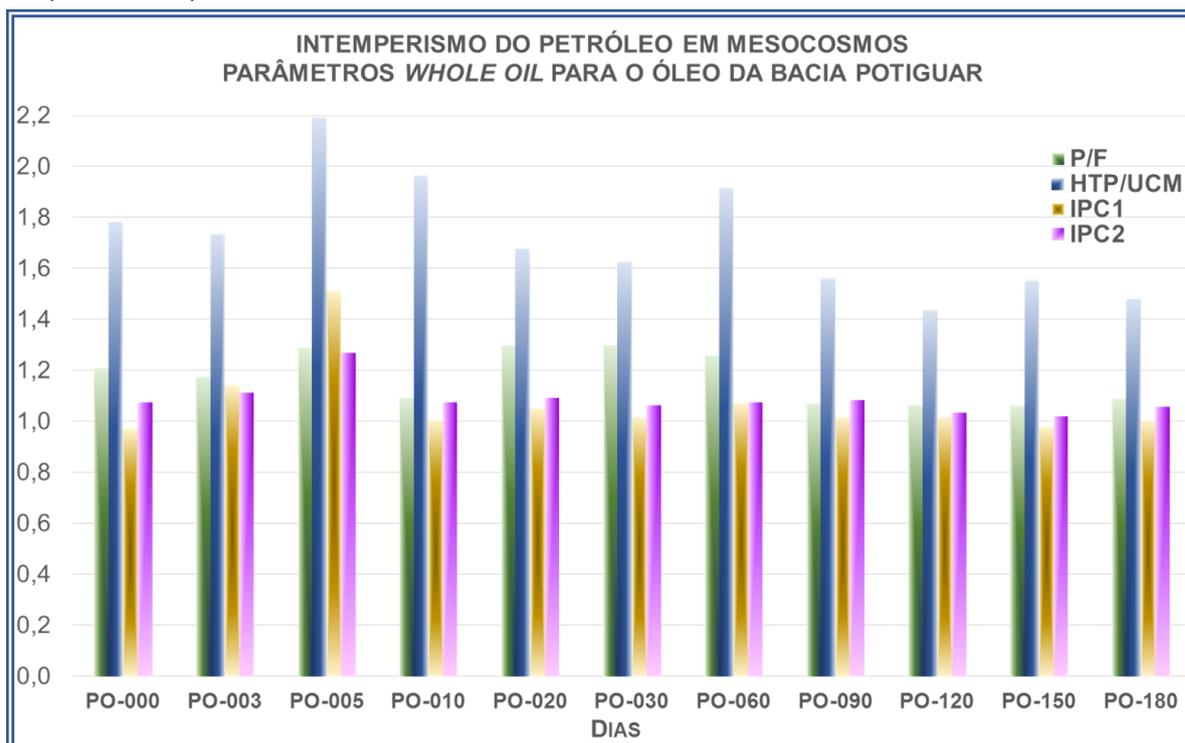
Figura 61 – Perfil de n-Alcanos e isoprenoides para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

As relações P/F, IPC e HTP/UCM mostraram-se quase constantes no tempo (Figura 62). Esse fato se configura como um indício provável de que os processos intempéricos atingiram de forma similar todos os componentes do petróleo da Bacia Potiguar. Isto é, os compostos mais simples (e analisados diretamente por cromatografia gasosa), são degradados da mesma maneira que os homólogos de maior complexidade (seção 3.5, Figura 27), fato que propicia o intemperismo total do petróleo e a leve depleção da relação HTP/UCM.

Figura 62 – Parâmetros *whole oil* para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo

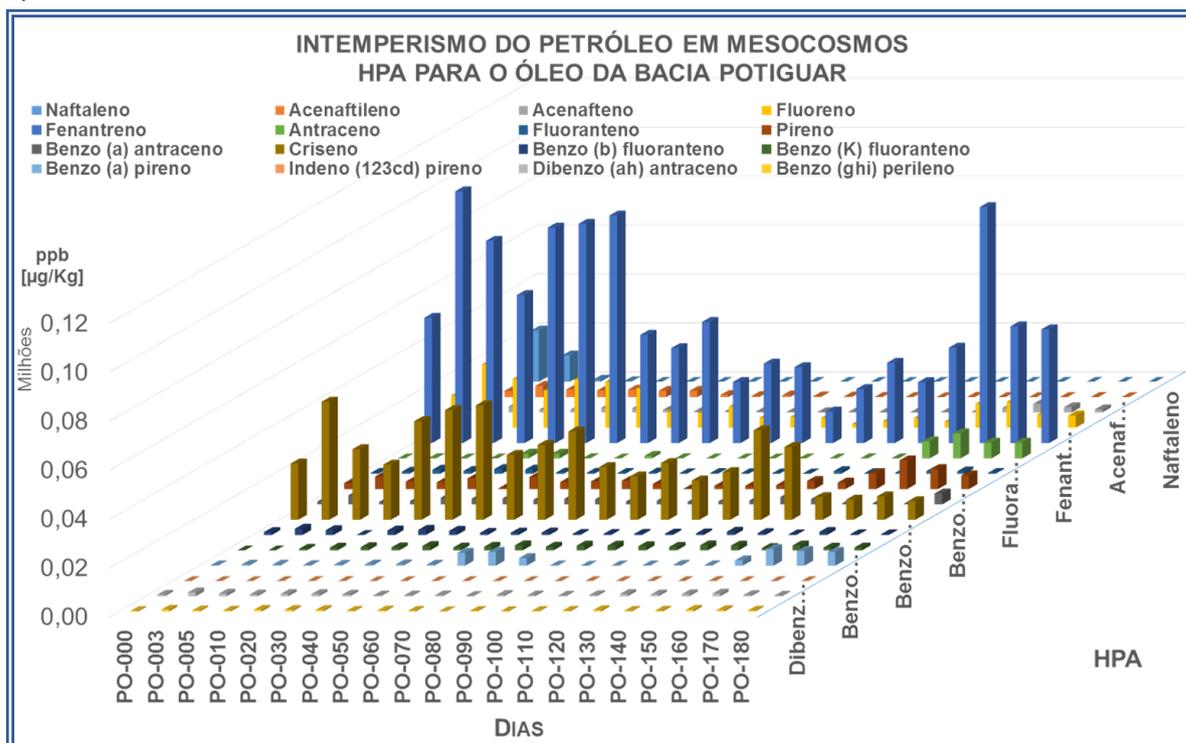


Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5.

O perfil de HPAs exibido pelo petróleo da Bacia Potiguar durante o período dos testes (Figuras 63 e 64), indica predomínio das concentrações de Fenantreno, Criseno e Fluoreno. O Antraceno e o Pireno incrementaram sua abundância molecular a partir do monitoramento do dia 150. As concentrações parciais e totais manifestaram tendências recorrente de incremento e diminuição, mas com decréscimo no tempo.

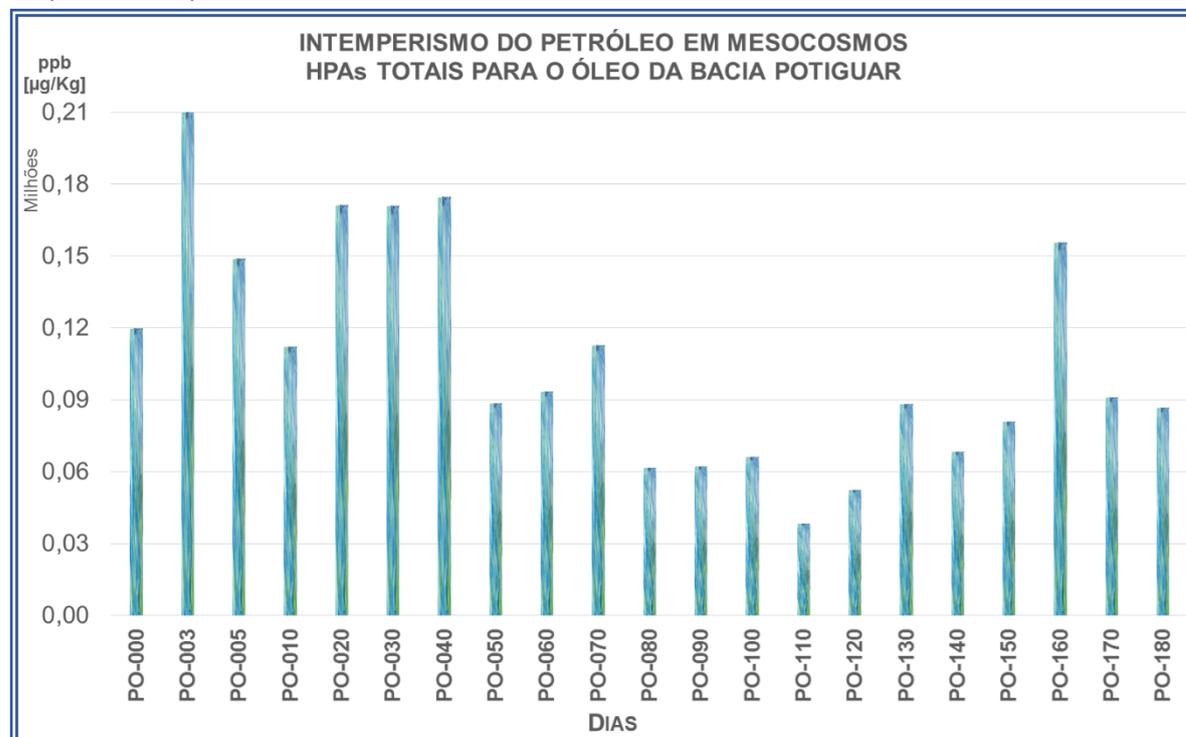
Os alcanos se comportaram de forma semelhante, devido aos processos oxidantes e de alteração das moléculas mais complexas, para os compostos monitorados mediante cromatografia gasosa (perda de duplas ligações, demetilação de compostos alquil benzênicos, fracionamento molecular - como descrito na seção 3.5, Figura 27).

Figura 63 – Perfil de HPAs para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

Figura 64 – Perfil de HPAs totais para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo

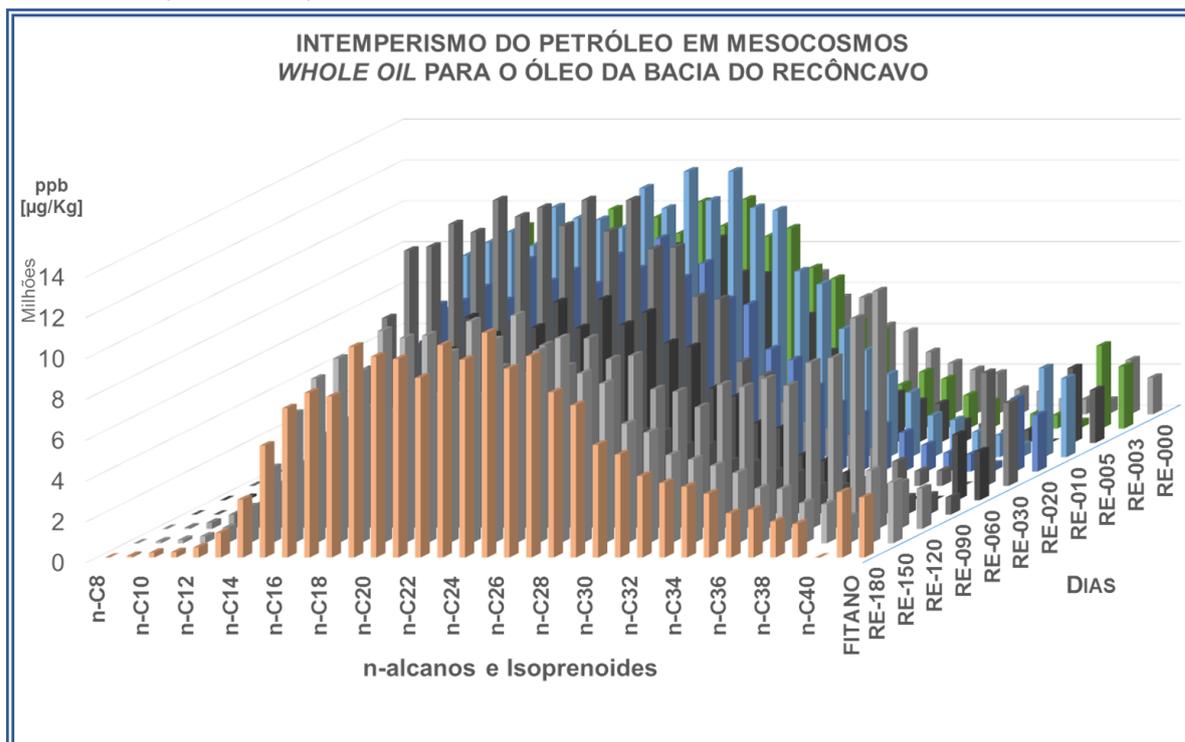


Fonte: A autora (2015).

5.5.3 Caracterização do petróleo intemperizado da Bacia do Recôncavo

O perfil cromatográfico mostrado na Figura 65, indica decréscimo na abundância molecular dos alcanos e isoprenoides do petróleo da Bacia do Recôncavo. O Pristano e o Fitano exibiram tendência recorrente de incremento e decréscimo.

Figura 65 – Perfil de n-Alcanos e isoprenoides para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo

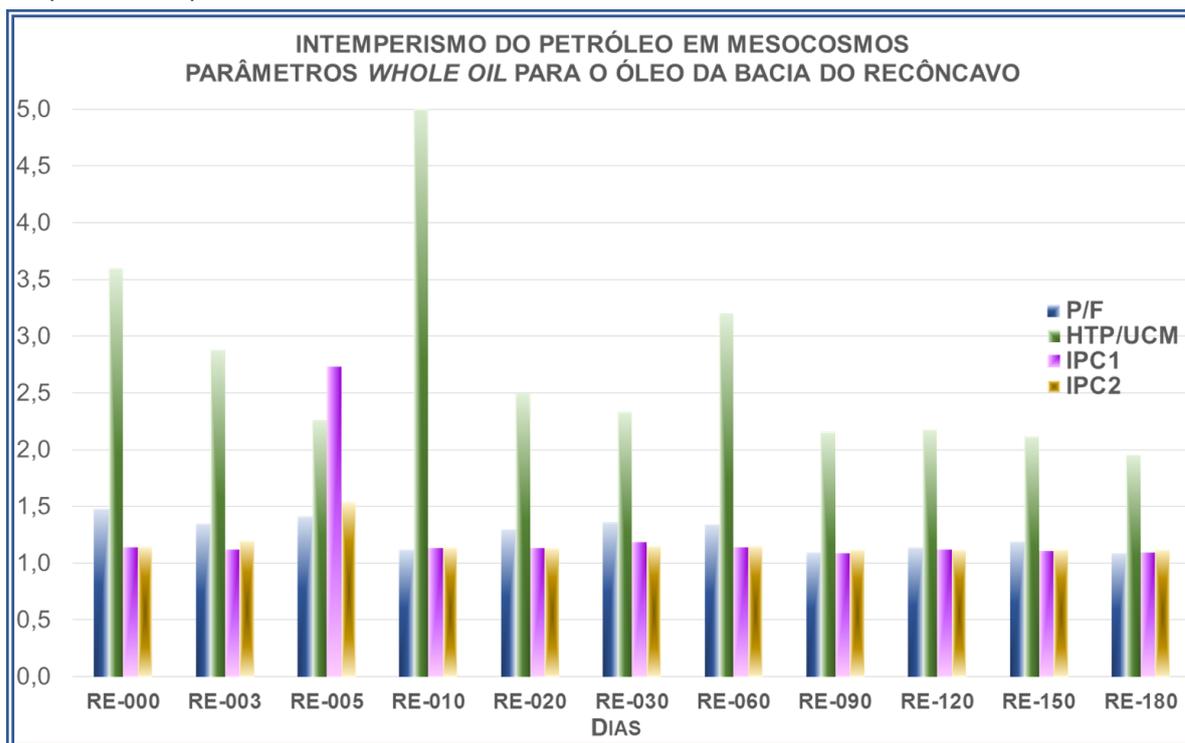


Fonte: A autora (2015).

Os parâmetros P/F e IPC mantiveram valores similares, como indício da ação intempérica análoga sobre os componentes do petróleo da Bacia do Recôncavo (Figura 66). Na pesquisa realizada por Brito (2009), para o óleo cru da Fm. Cexis, a relação P/F decresceu levemente (de 1,6 no tempo zero para 1,0 no dia 48), mostrando taxas de degradação bem mais rápidas que as exibidas nos experimentos da presente pesquisa.

A relação HTP/UCM mostra leve diminuição na medida da degradação dos alcanos mais complexos, para seus homólogos lineares. É importante que seja lembrado que esse óleo se caracteriza pela elevada concentração de parafinas de alto peso molecular, que por oxidação e fracionamento molecular provavelmente pode gerar compostos de menor complexidade (seção 3.5, Figura 27).

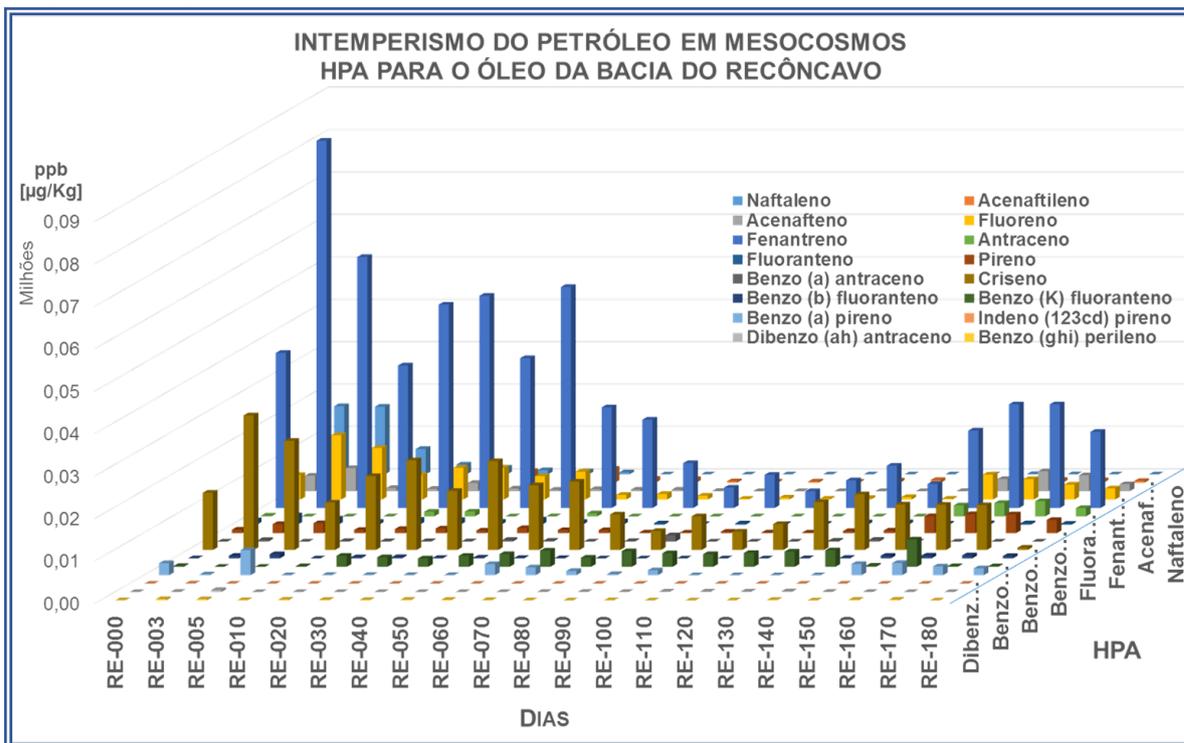
Figura 66 – Parâmetros *whole oil* para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5.

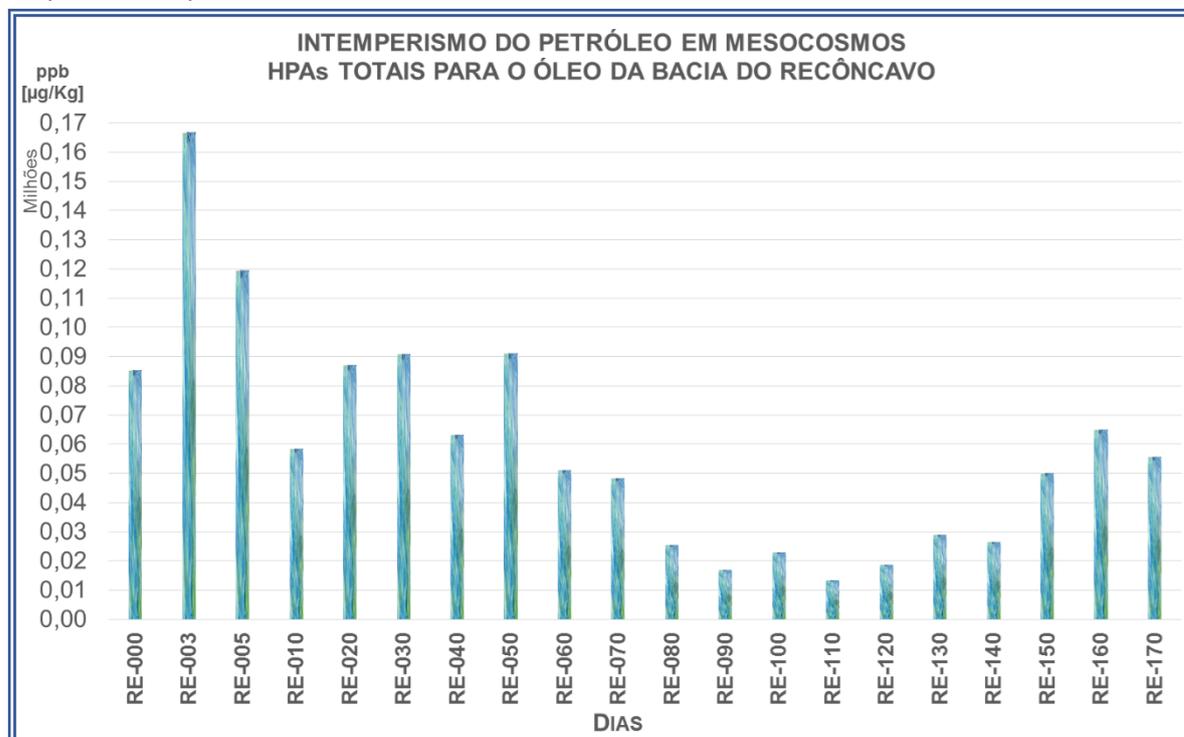
O perfil de HPAs exibido pelo petróleo da Bacia do Recôncavo durante o período dos testes (Figuras 67 e 68), indica predomínio das concentrações de Fenantreno, Criseno, Fluoreno e Benzo (k) Fluoranteno. As concentrações parciais e totais manifestaram tendências recorrente de aumento e decréscimo, mas com declínio no tempo, provavelmente devido aos processos de fracionamento molecular e de oxidação, aumentando a concentração das moléculas mais complexas para os compostos mais simples (perda de duplas ligações, demetilação de compostos alquil benzênicos – como exibido na seção 3.5, Figura 27).

Figura 67 – Perfil de HPAs para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

Figura 68 – Perfil de HPAs totais para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo

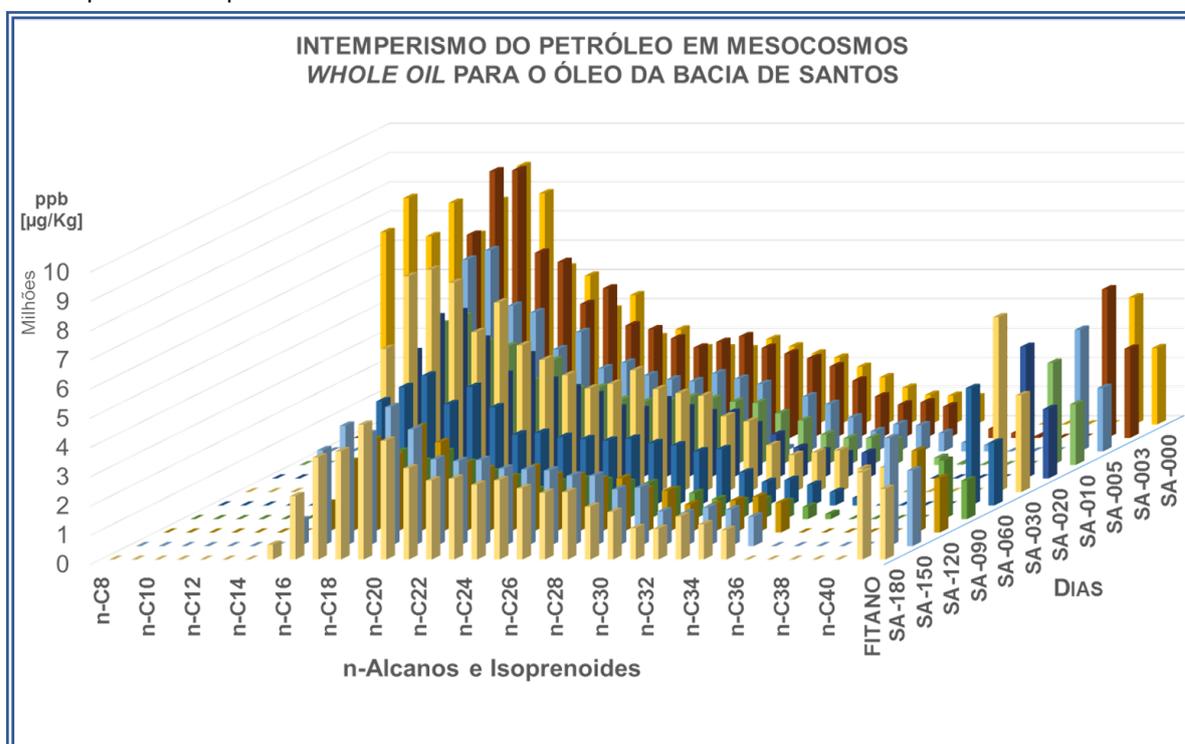


Fonte: A autora (2015).

5.5.4 Caracterização do petróleo intemperizado da Bacia de Santos

As alcanos n-C₈ a n-C₄₀ mostraram grande depleção no tempo, para petróleo intemperizado da Bacia de Santos, como está detalhado no perfil da Figura 69. A partir do monitoramento do dia 10, os hidrocarbonetos saturados $\leq n-C_{14}$ e os $\geq n-C_{37}$ apresentaram concentrações inferiores ao LDQ. Os isoprenoides Pristano e Fitano, exibiram tendências crescente e decrescente na sua abundância molecular, provavelmente por fatores físicos de fracionamento molecular ou por processos de oxidação, como aqueles descritos na seção 3.5, Figura 27.

Figura 69 – Perfil de n-Alcanos e isoprenoides para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo

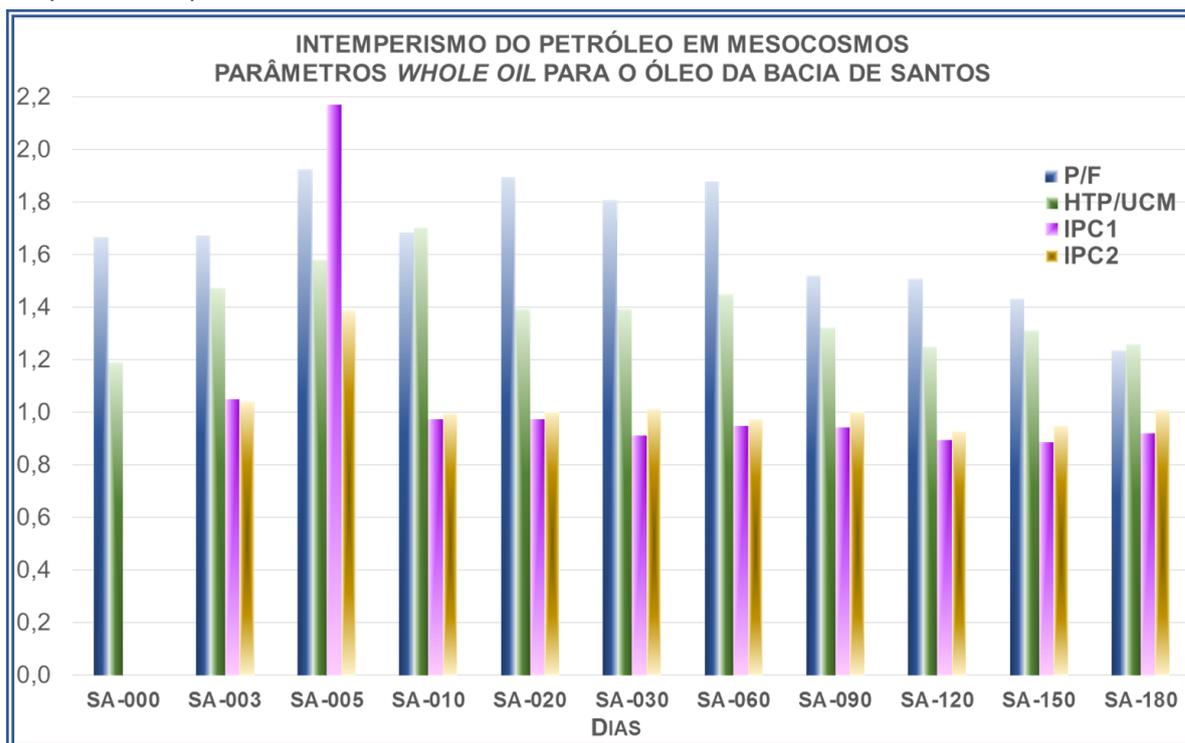


Fonte: A autora (2015).

Os parâmetros *whole oil* da Figura 70, para o petróleo intemperizado da Bacia de Santos, indicam que a relação P/F manteve-se quase constante no tempo. O fator HTP/UCM apresentou incremento e diminuição. Já os índices IPC mantiveram valores próximos de 1, para o período dos experimentos.

As características geoquímicas do petróleo da Bacia de Santos favoreceram a perda rápida de seus componentes mais leves, uma vez que os fatores biogeoquímicos do mesocosmos das unidades de simulação, propiciaram a oxidação dos compostos saturados mais complexos (alto peso molecular), para alcanos lineares, fato respaldado pelo comportamento do IPC e do HTP/UCM (seção 3.5, Figura 27).

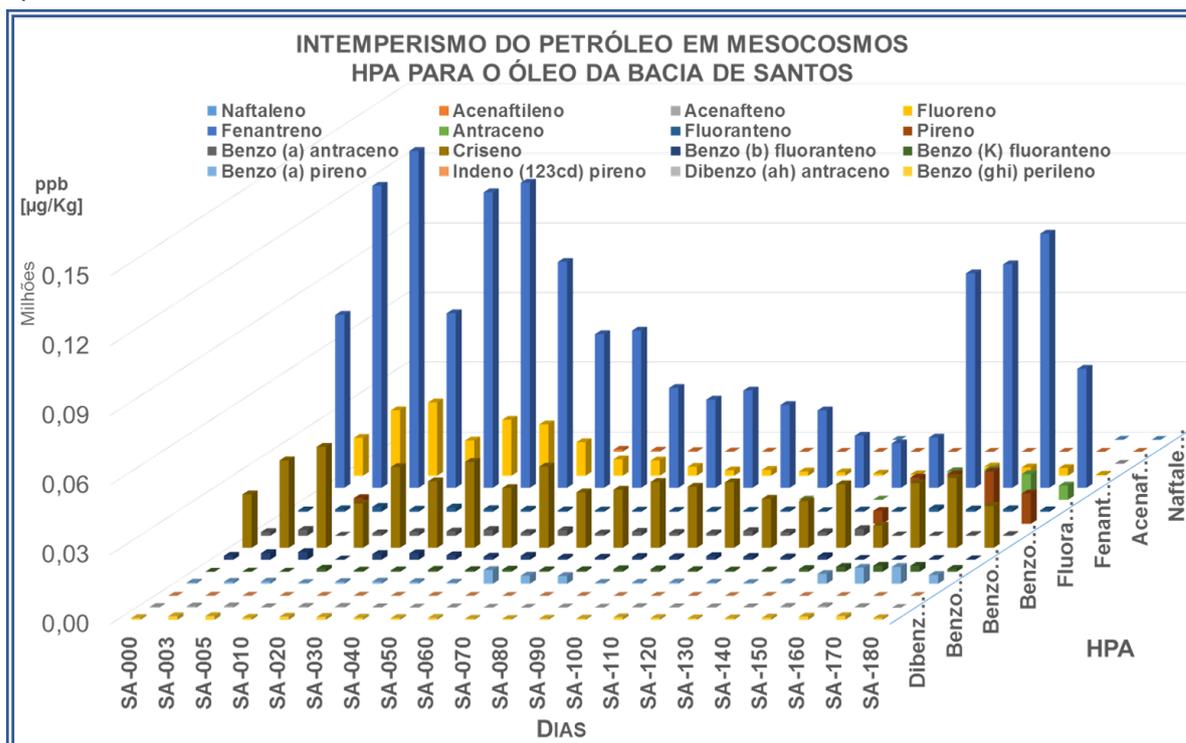
Figura 70 – Parâmetros *whole oil* para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5.

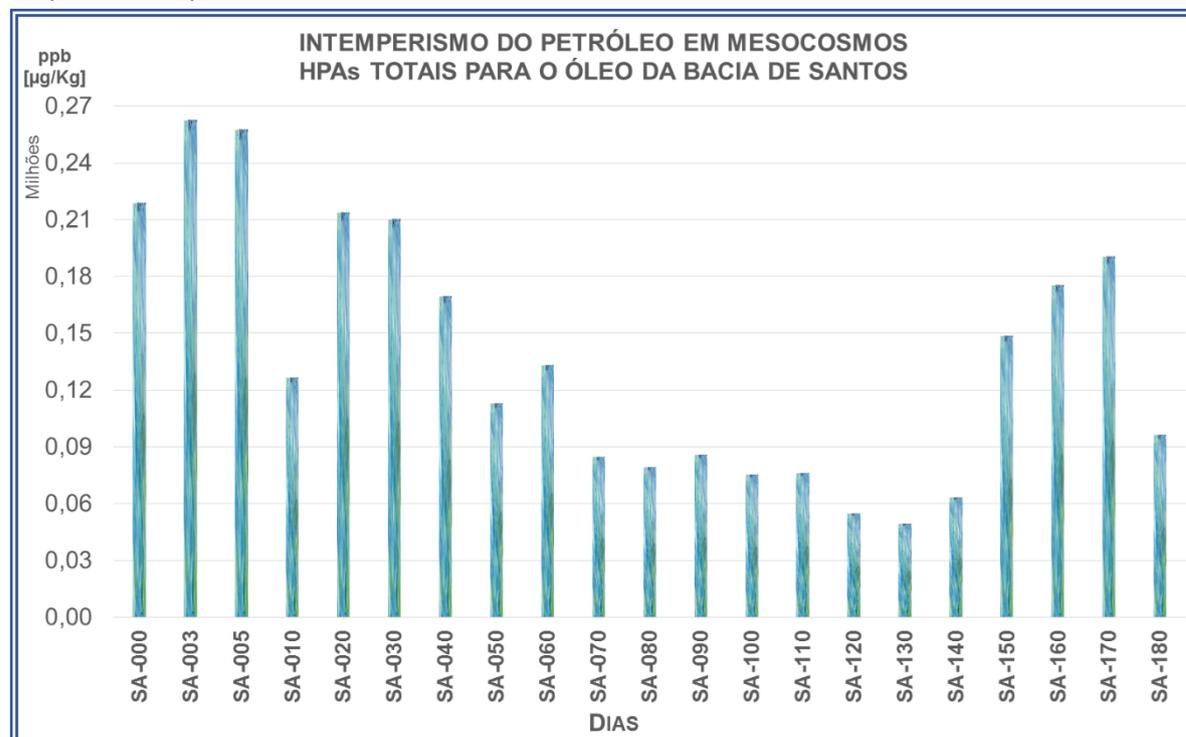
A intemperização dos HPAs para o petróleo da Bacia de Santos mostrado nas Figuras 71 e 72, exibe predomínio do Naftaleno, do Criseno e do Pireno. O Fluoreno decresceu constantemente, no tempo. A concentração total dos HPAs (Figura 72) mostrou feições cíclicas de aumento e diminuição, influenciadas principalmente pelo comportamento do Naftaleno. De forma semelhante aos alcanos, os processos de fracionamento molecular e de oxidação aumentam a concentração das moléculas mais complexas para os compostos mais simples (perda de duplas ligações, demetilação de compostos alquil benzênicos - conforme demonstrado na seção 3.5, Figura 27).

Figura 71 – Perfil de HPAs para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

Figura 72 – Perfil de HPAs totais para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo

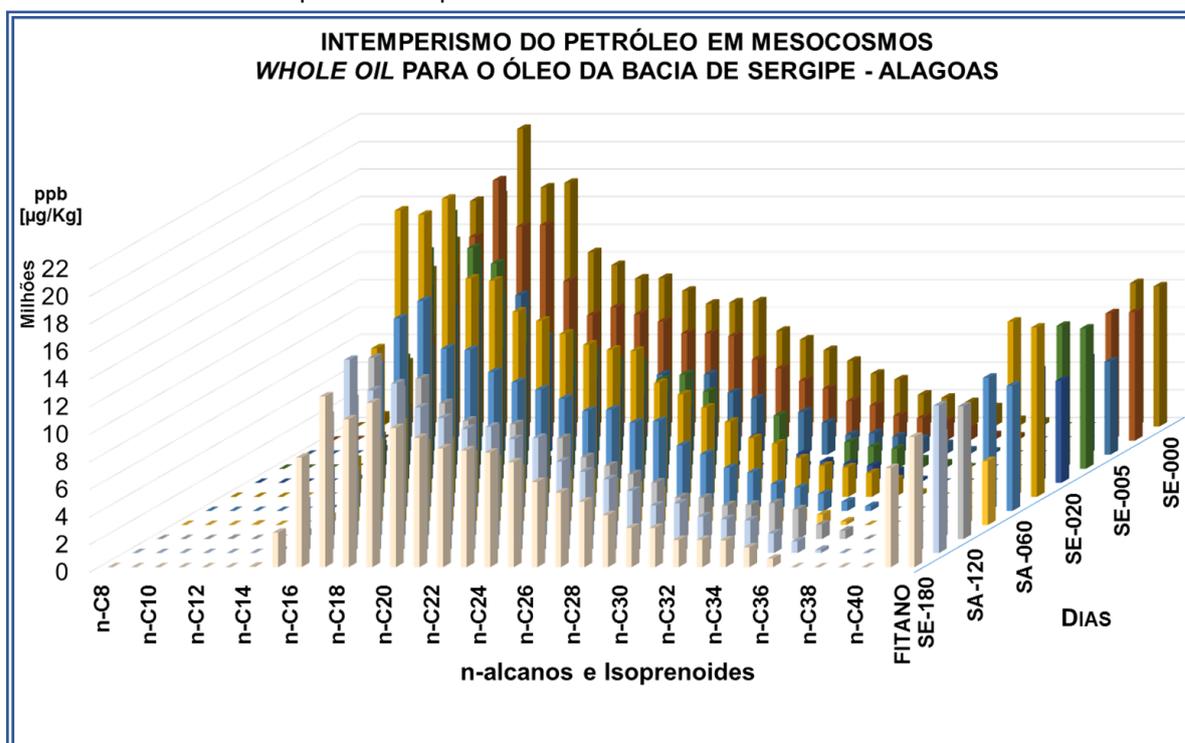


Fonte: A autora (2015).

5.5.5 Caracterização do petróleo intemperizado da Bacia de Sergipe - Alagoas

O perfil de n-alcenos e isoprenoides para o petróleo intemperizado da Bacia de Sergipe – Alagoas apresentado na Figura 73, exibe diminuição acentuada para os compostos monitorados. Os alcanos $\leq n-C_{14}$ e $\geq n-C_{38}$ mostraram concentrações abaixo do LDQ, a partir do dia 5 de monitoramento. O Pristano e o Fitano exibiram períodos de aumento e decréscimo, na sua concentração.

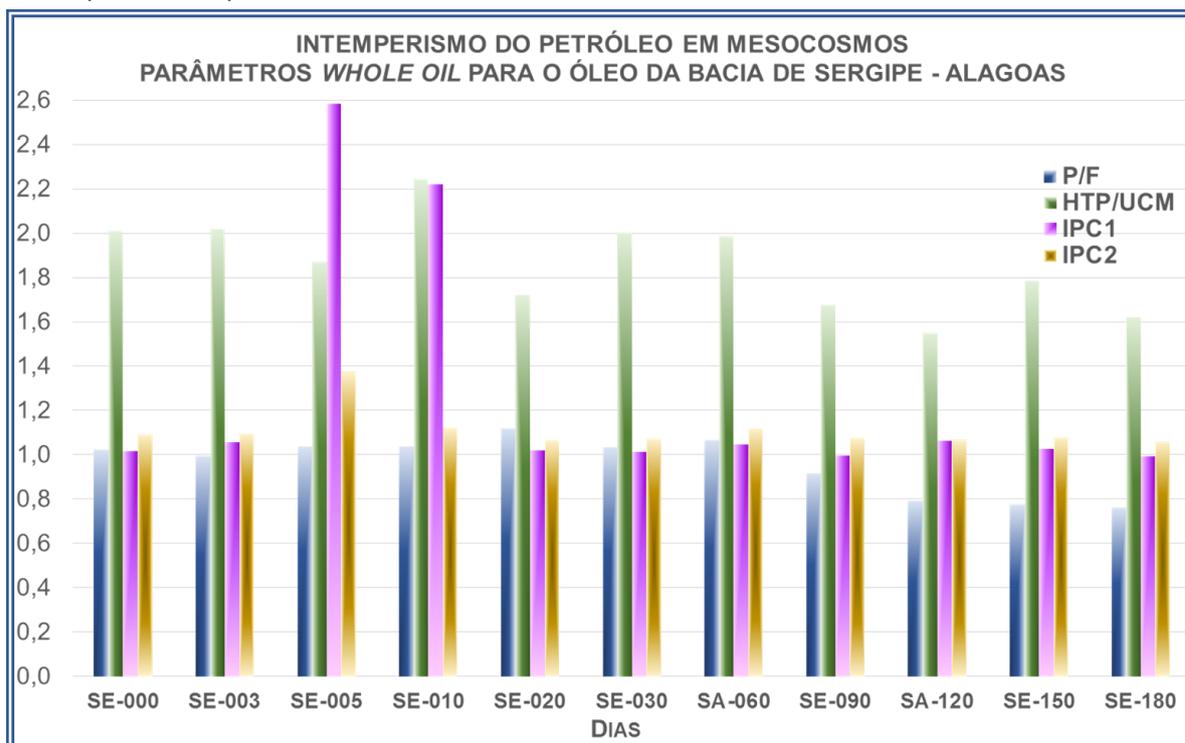
Figura 73 – Perfil de n-Alcanos e isoprenoides para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

Os parâmetros *whole oil* para o petróleo intemperizado da Bacia de Sergipe – Alagoas detalhados na Figura 74, mostram tendência à diminuição para o P/F e valores quase constantes para os índices IPC. Já o fator HTP/UCM mostrou períodos de aumento e decréscimo, provavelmente influenciado pela demetilação das cadeias saturadas mais longas para as menores, fato refletido na constante redução dos alcanos $\geq n-C_{24}$ (Figura 73). Segundo Peters e colaboradores (2005), trata-se de um efeito típico de biodegradação dos alcanos lineares.

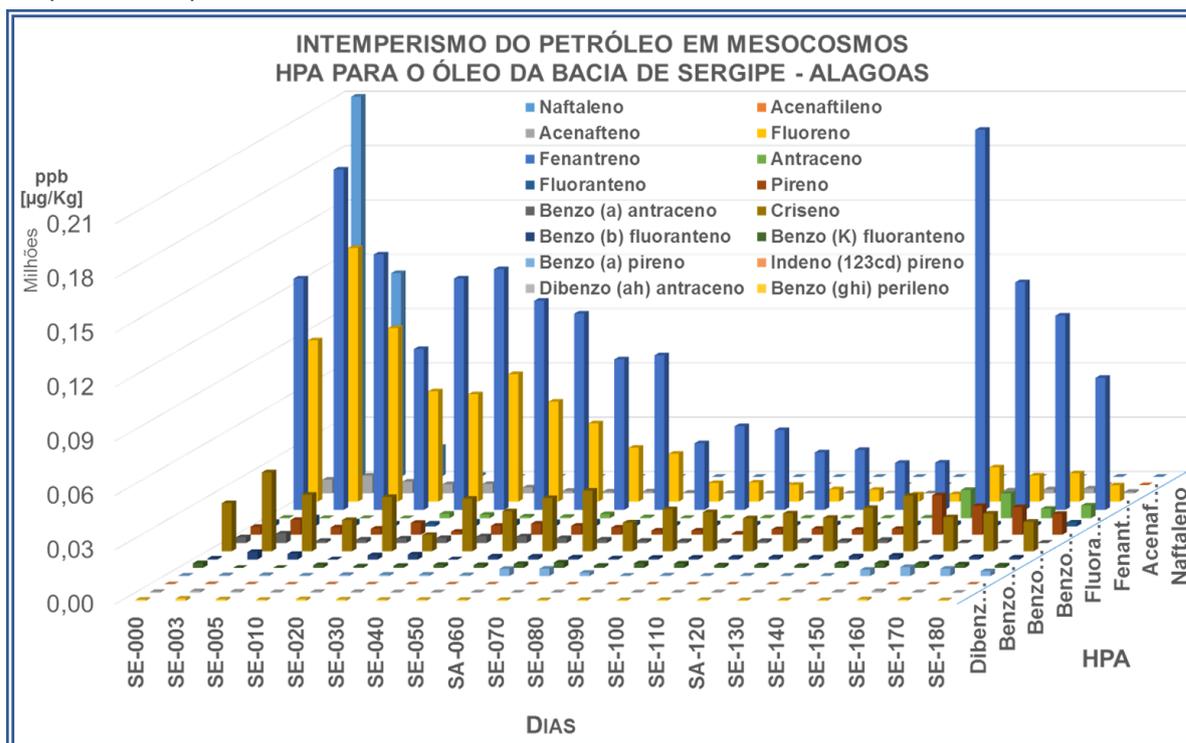
Figura 74 – Parâmetros *whole oil* para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5.

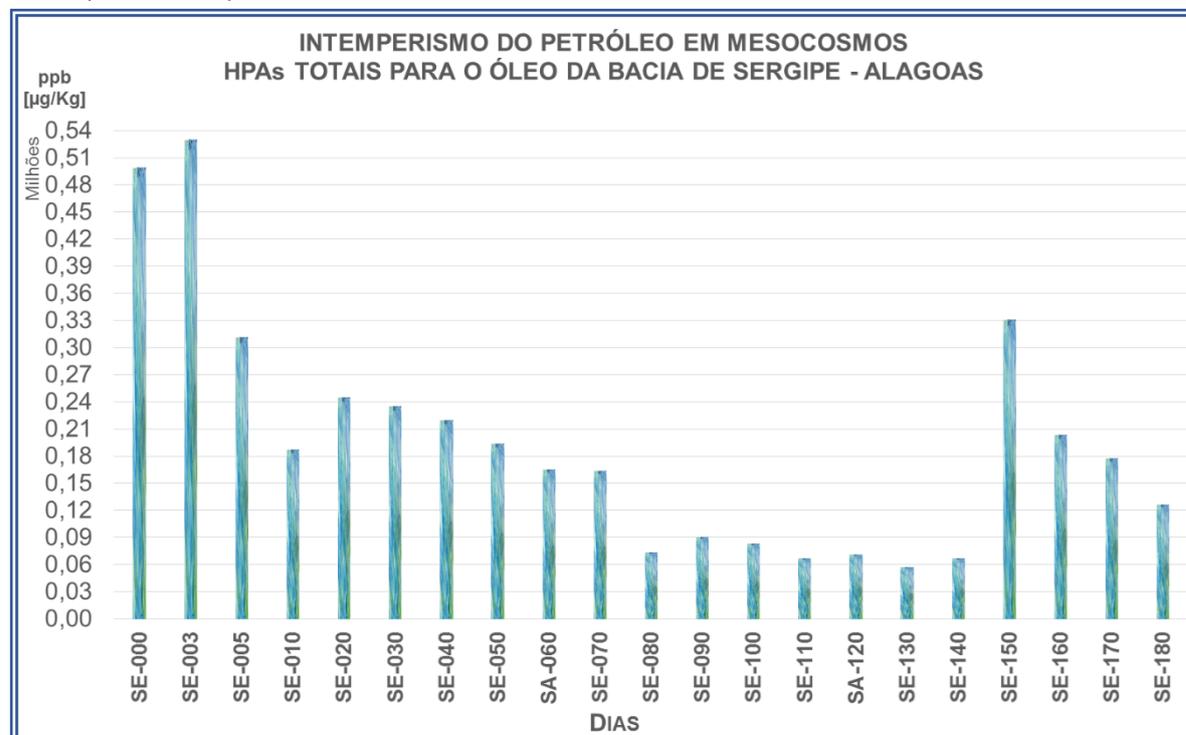
O perfil dos HPAs individuais (Figura 75) e totais (Figura 76) para o petróleo intemperizado da Bacia de Sergipe – Alagoas indicam predomínio na concentração do Fluoreno, do Naftaleno, do Pireno e do Criseno. O Antraceno mostrou incremento a partir do monitoramento do dia 150. A periodicidade na concentração total dos HPAs foi influenciada pelo Naftaleno e pelo Fluoreno. Os processos de fracionamento molecular e de oxidação, aumentam a concentração das moléculas mais complexas em relação aos compostos mais simples (perda de duplas ligações, demetilação de compostos alquil benzênicos - conforme demonstrado na seção 3.5, Figura 27).

Figura 75 – Perfil de HPAs para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

Figura 76 – Perfil de HPAs totais para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

5.6 AVALIAÇÃO DO INTEMPERISMO

Um dos objetivos da presente pesquisa, é avaliar o intemperismo dos componentes do petróleo, e especialmente dos alcanos e dos biomarcadores saturados. Com base nos resultados apresentados nas seções anteriores do presente capítulo, serão estudadas as tendências intempéricas dos óleos, segundo relações propostas por diversos autores e pela pesquisadora desta tese.

5.6.1 Depleção de alcanos e isoprenoides

O intemperismo, degradação ou depleção dos hidrocarbonetos saturados pode ser avaliado usando diversos índices já bem conhecidos pelos pesquisadores da área ambiental e do petróleo. Uma das ferramentas usadas é o fator intempérico, que permite elucidar no tempo as tendências degradativas de uma série de compostos, e do qual há várias versões matemáticas (ANEXO 5). Os valores paramétricos e índices intempéricos das amostras intemperizadas, são detalhados no ANEXO 7.

Os fatores intempéricos não incluem na sua definição matemática o aporte direto dos isoprenoides no processo de degradação. Assim, nesta pesquisa propõe-se relações que inserem a contribuição ao longo do tempo, do Pristano e do Fitano, no que concerne às suas concentrações iniciais, e que denominam-se de índices de depleção. A proposta inclui dois índices, que são detalhados a seguir.

O primeiro, que é o Índice de Depleção Total (IDT), avalia a depleção total dos alcanos n-C₈ a n-C₄₀, em função das concentrações iniciais deles e dos isoprenoides no tempo zero (inicial), conforme exposto na Equação 9:

Equação 9 – Índice de depleção total (IDT), para os alcanos n-C₈ a n-C₄₀ e para os isoprenoides Pristano e Fitano, durante os testes de intemperismo do petróleo

$$IDT = \frac{\frac{(\sum_8^{40} nC_i)_0}{(P/F)_t} - (\sum_8^{40} nC_i)_t}{\frac{(\sum_8^{40} nC_i)_0}{(P/F)_0}}$$

Fonte: Reyes (2015).

Onde, $(\sum_8^{40} nC_i)_0$ é a soma das concentrações dos alcanos n-C₈ a n-C₄₀ para o tempo zero; $(\sum_8^{40} nC_i)_t$ é a soma das concentrações dos alcanos n-C₈ a n-C₄₀ para o

tempo t ; $(P/F)_0$ é a relação Pristano/Fitano para o tempo zero e; $(P/F)_t$ é a relação Pristano/Fitano para o tempo t .

O IDT sob condições progressivas de intemperismo de um petróleo, deve apresentar valores crescentes. É possível associar esse aumento aos processos degradativos dos componentes do petróleo. Um incremento quase exponencial do IDT indica que as concentrações no tempo t estão diminuindo, e o fator P/F também, mas com declive menor da linha de tendência. Valores negativos do índice de depleção indicam que as concentrações dos alcanos avaliados no tempo t , são maiores que as encontradas para o tempo zero. Além disso, a relação P/F mantém valores semelhantes ou quase constantes no tempo.

O segundo índice corresponde ao Índice de Depleção (ID), que avalia as depleções parciais para os alcanos menores que dezesseis e maiores que dezenove átomos de carbono, a fim de medir especificamente o intemperismo dos alcanos leves e dos pesados, segundo o que é mostrado na Equação 10 (a) e (b):

Equação 10 – Índice de depleção (ID), para os alcanos $n\text{-C}_8/n\text{-C}_{16}$ (a), $n\text{-C}_{19}/n\text{-C}_{40}$ (b) e os isoprenoides Pristano e Fitano, durante os testes de intemperismo do petróleo

$$ID_1 = ID_{\sum_8^{16} nC_i} = \frac{\frac{(\sum_8^{16} nC_i)_0}{(P/F)_0} - \frac{(\sum_8^{16} nC_i)_t}{(P/F)_t}}{\frac{(\sum_8^{16} nC_i)_0}{(P/F)_0}} \quad (a)$$

$$ID_2 = ID_{\sum_{19}^{40} nC_i} = \frac{\frac{(\sum_{19}^{40} nC_i)_0}{(P/F)_0} - \frac{(\sum_{19}^{40} nC_i)_t}{(P/F)_t}}{\frac{(\sum_{19}^{40} nC_i)_0}{(P/F)_0}} \quad (b)$$

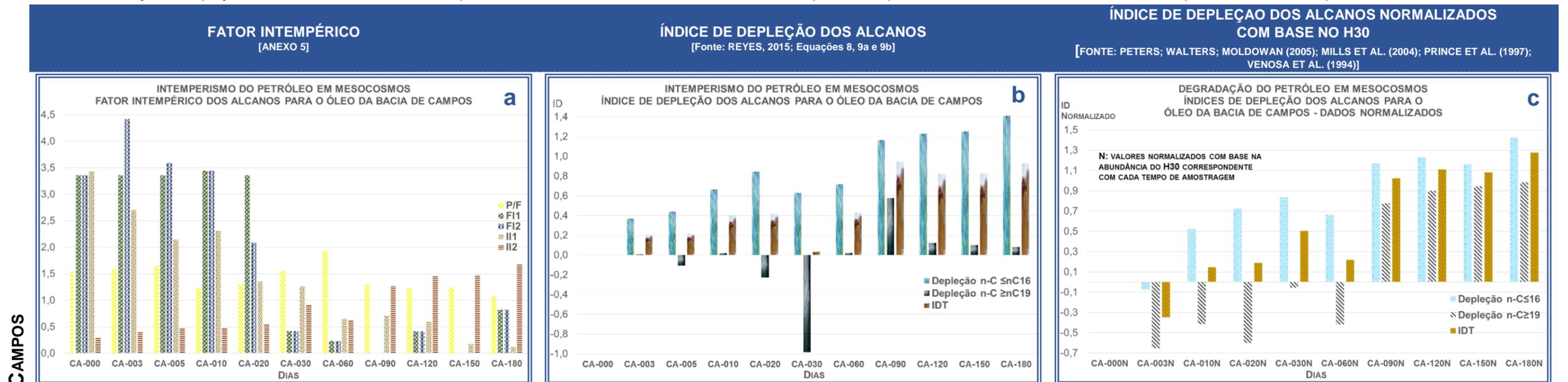
Fonte: Reyes (2015).

Sendo 0, as concentrações iniciais ou no tempo zero, e t , as concentrações para os mesmos compostos no tempo t de intemperismo.

As relações sugeridas estão fundamentadas na recalcitrância do Pristano e do Fitano, e trata-se da extrapolação das relações para avaliação da degradação, propostas por Nikolopoulou e colaboradores (2013), Yang e colaboradores (2013), e por Braddock e colaboradores (2003), aplicadas às análises de alcanos e isoprenoides (*whole oil* ou HTP).

Alguns desses parâmetros foram calculados para avaliar e compreender o processo intempérico dos petróleos testados, a fim de determinar o decréscimo dos

alcanos monitorados mediante análise *whole oil*, e são apresentados na Tabela 21. Os valores paramétricos, índices e fatores são detalhados no ANEXO 7.

Tabela 21 – Avaliação da depleção dos alcanos n-C₈ a n-C₄₀ e os isoprenoides Pristano e Fitano, durante os testes de intemperismo do petróleo. P: Pristano; F: Fitano; FI: Fator Intempérico; II: Índice Intempérico

A relação P/F mostra uma leve depleção no tempo (a), além de tendência cíclica de diminuição e aumento (a). Estas feições podem se associar a mecanismos de fracionamento molecular e de oxidação de compostos mais complexos (seção 3.5), que em concomitância aos processos intempéricos propiciam mudanças na concentração dos isoprenoides (YANG et al., 2013; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BARAKAT et al., 2001, 2002; WANG; FIGNAS, 1995; KENNICUTT, 1988). Outro fato é que os alcanos lineares são mais lábeis ao intemperismo em relação aos isoprenoides (BARAKAT et al., 2001).

Os índices FI₁, FI₂ e o II₁, decresceram no tempo, já o II₂ aumentou, o que permite deduzir que se trata de relações matematicamente inversas. O incremento nas relações FI₁, FI₂ e o decréscimo do II₂ a partir do dia 120, corresponde provavelmente com a quebra das cadeias alifáticas maiores, fracionamento molecular ou oxidação de componentes mais complexos. Essas reações podem enriquecer os alcanos de baixo peso molecular, fato já verificado nas pesquisas de Yang e colaboradores (2013), e de Peters e colaboradores (2005).

O índice de depleção total - IDT (a), mostra incremento constante no tempo, a exceção da amostragem do dia 30. O índice exibe tendência semelhante com o fator II₂ e oposta com os fatores intempéricos FI₁, FI₂ II₁, correspondendo ao intemperismo ou degradação dos alcanos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BARAKAT et al., 2001, 2002; WANG; FIGNAS, 1995).

O índice de depleção parcial para os alcanos de baixo peso molecular (n-C ≤ 16), apresenta tendência similar ao IDT (a). Já o índice para os alcanos pesados (n-C ≥ 19), mostra disposição aleatória, incluindo valores negativos, indicando incremento na concentração da soma, especificamente nas amostragens dos dias 5, 20 e 30. O incremento da quantidade de alcanos n-C ≥ 19 afeta de forma significativa o índice de depleção total, no dia 30.

Os valores negativos apresentados para os alcanos n-C ≥ 19, pode ser associado com uma provável superestimação das abundâncias, por conta da perda dos componentes de baixo peso e complexidade. Para avaliar a “verdadeiro” concentração dos alcanos, Peters; Walters; Moldowan (2005), Mills e colaboradores (2004), Venosa e colaboradores (1997) e Prince e colaboradores (1994), sugerem normalizar as concentrações de cada alcano com base na abundância do H30. Esses pesquisadores sugerem a normalização especificamente para processos de biodegradação. Por outro lado, Nikolopoulou e colaboradores (2013), Yang e colaboradores (2013), Peters; Walters; Moldowan (2005), Braddock e colaboradores (2003) e Prince e colaboradores (2003), sugerem equações matemáticas, aplicáveis em diversos tempos, e incluem todos os processos intempéricos.

No gráfico (c) são detalhados os dados para os índices de depleção, após serem normalizados com base na abundância do H30 para cada tempo de amostragem. Se observa que até o monitoramento do dia 60, persistem valores negativos dos ID. Já a partir do dia 90, cada ID mostra crescimento constante, acima de 0,70 até o fim dos experimentos.

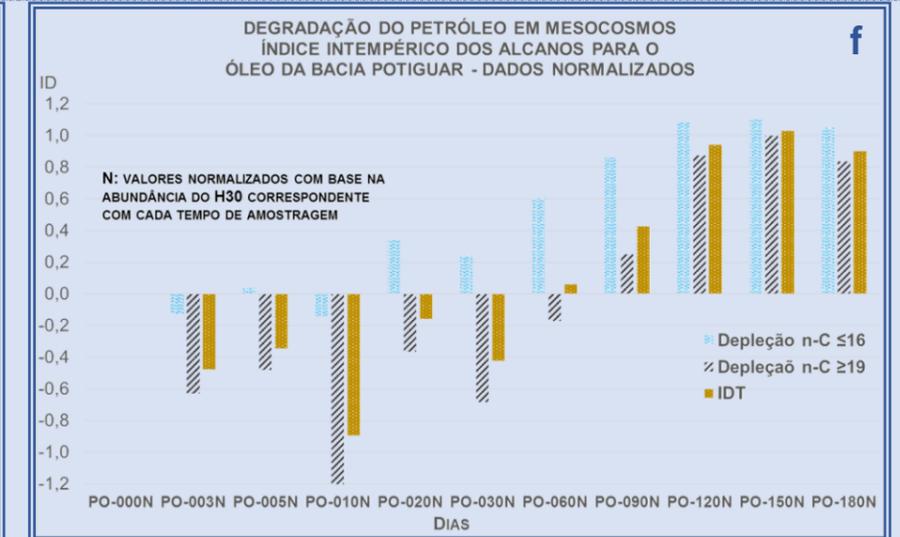
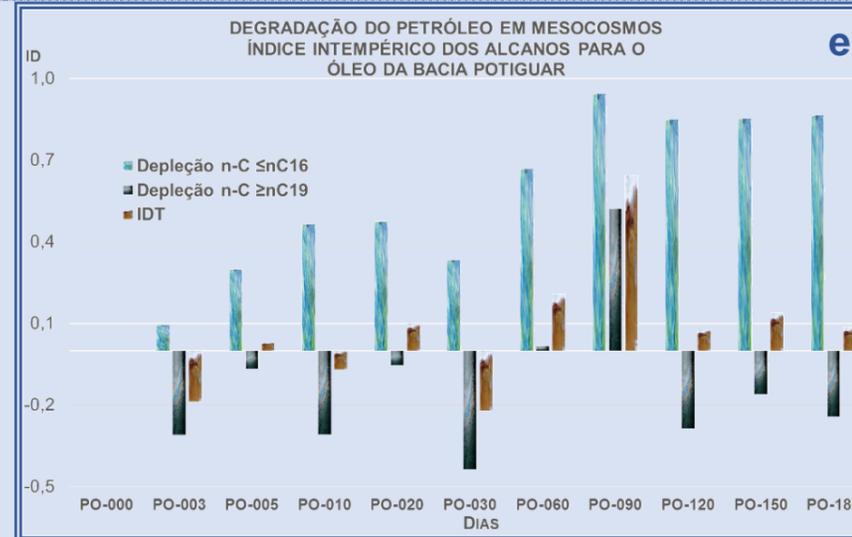
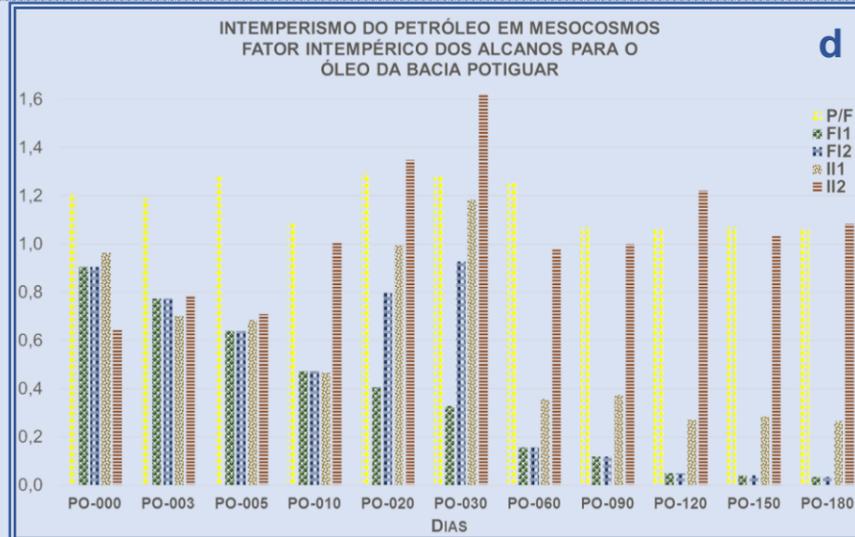
FATOR INTEMPÉRICO [ANEXO 5]

ÍNDICE DE DEPLEÇÃO DOS ALCANOS [Fonte: REYES, 2015; Equações 8, 9a e 9b]

ÍNDICE DE DEPLEÇÃO DOS ALCANOS NORMALIZADOS COM BASE NO H30

[FONTE: PETERS; WALTERS; MOLDOWAN (2005); MILLS ET AL. (2004); PRINCE ET AL. (1997); VENOSA ET AL. (1994)]

BACIA POTIGUAR



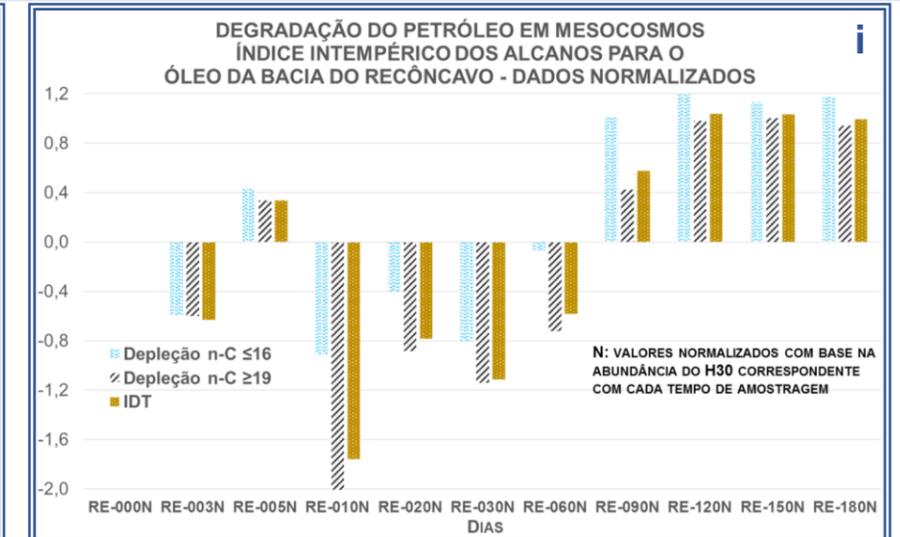
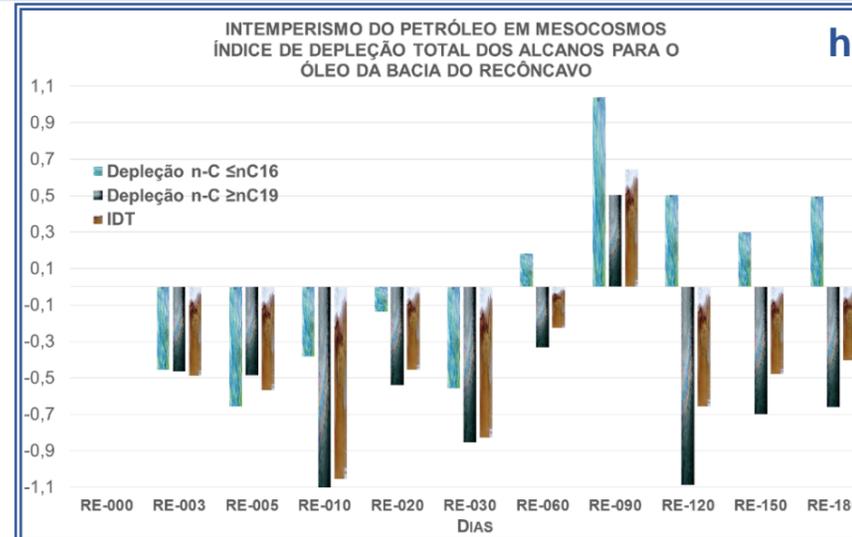
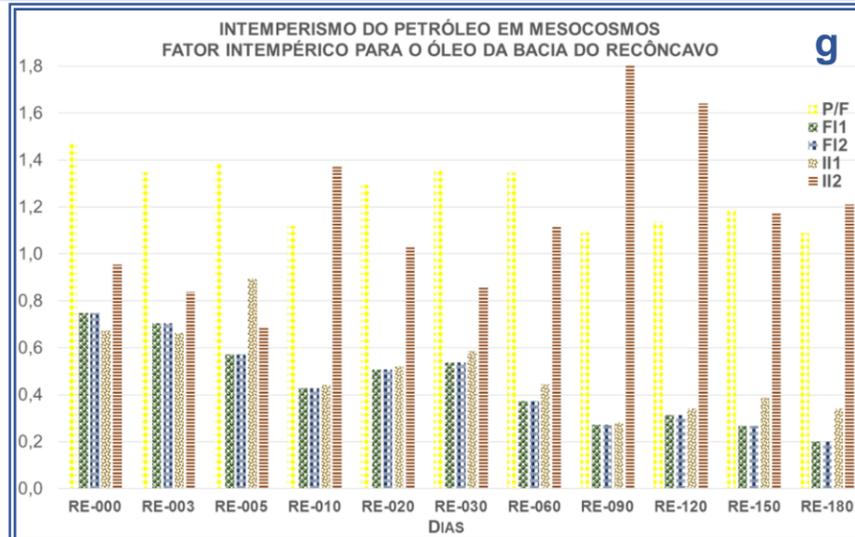
As relações P/F, F11, F12 e II1 decrescem no tempo (d), a uma taxa pequena, já o II2, mostra tendência inversa e comportamento periódico de aumento e decréscimo.

O IDT apresentou disposição cíclica de aumento e diminuição (e). Similar distribuição foi observada para os índices de depleção dos alcanos de baixo e alto peso moleculares, durante o tempo dos testes de intemperismo. A soma dos alcanos n-C≥19, aumentou no tempo, fato refletido no valor negativo do índice, a exceção da amostragem do dia 90 que decresceu e concomitantemente incrementou o IDT nessa data (e).

A implicação geoquímica dos valores calculados para os fatores intempéricos e os índices de depleção, podem indicar que os alcanos do petróleo da Bacia Potiguar foram degradados ao mesmo tempo, tanto para as cadeias lineares como para as ramificadas, provavelmente pela oxidação de seus homólogos insaturadas, como já tinha sido reportado nas publicações de YANG e colaboradores (2013), PETERS e colaboradores (2005), e BARAKAT e colaboradores (2001).

O Gráfico f, mostra os ID para o petróleo intemperizado da Bacia Potiguar, após serem normalizadas as concentrações dos alcanos com base no H30 correspondente a cada tempo de amostragem. Até o monitoramento do dia 60, os índices mostram valores negativos, já a partir do dia 90, os índices exibiram valores positivos e em constante aumento.

BACIA DO RECÔNCAVO



FATOR INTEMPÉRICO [ANEXO 5]

ÍNDICE DE DEPLEÇÃO DOS ALCANOS [Fonte: REYES, 2015; Equações 8, 9a e 9b]

ÍNDICE DE DEPLEÇÃO DOS ALCANOS NORMALIZADOS COM BASE NO H30

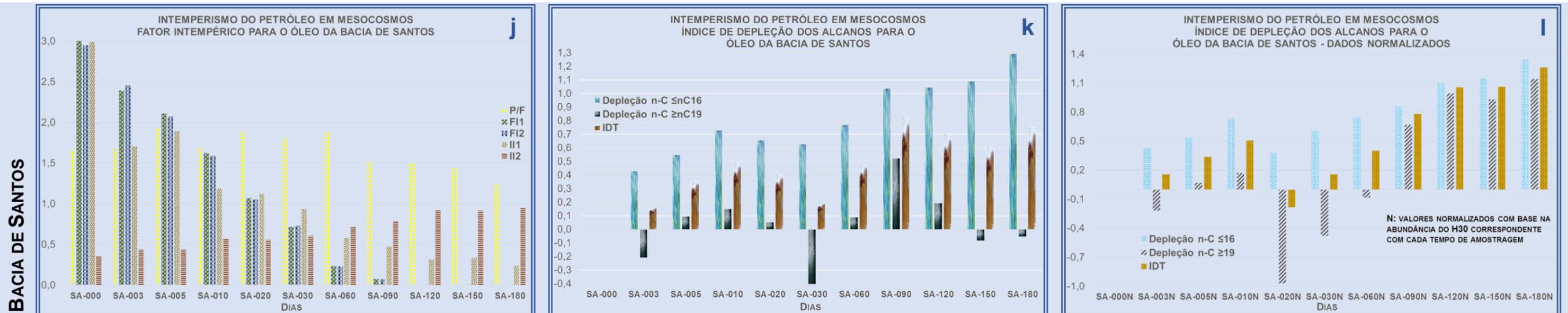
[FONTE: PETERS; WALTERS; MOLDOWAN (2005); MILLS ET AL. (2004); PRINCE ET AL. (1997); VENOSA ET AL. (1994)]

As relações P/F, FI1, FI2 e II1 decrescem no tempo (g), a uma taxa pequena. Já o II2, mostra tendência inversa e comportamento periódico de incremento e diminuição. O IDT apresentou tendência cíclica de aumento e decréscimo incluindo valores negativos. Similar distribuição foi observada para os índices de depleção dos alcanos de baixo e alto peso molecular. A soma dos alcanos n-C \geq 19, aumentou no tempo, fato refletido no valor negativo do índice, a exceção da amostragem do dia 90 que decresceu.

Deve-se salientar que o óleo da Bacia do Recôncavo é parafínico, e que apresenta altas concentrações de alcanos de elevado peso molecular. A análise *whole oil*, monitora os alcanos lineares, fato que não permite se perceber com facilidade a depleção ou intemperismo das parafinas, a menos que seja por extrapolação da concentração dos alcanos n-C $_8$ a n-C $_{40}$. Como foi detalhado anteriormente, valores negativos dos índices refletem um incremento na concentração dos compostos avaliados. Para o caso apresentado, provavelmente indica que os alcanos ramificados estão perdendo as cadeias laterais por demetilação, além da degradação das parafinas de elevado peso molecular, favorecendo a concentração dos alcanos lineares.

Observou-se para o petróleo da Bacia do Recôncavo, intervalos de incremento/decrécimo na concentração dos alcanos lineares e no ID (h), com máximos de depleção ou intemperismo para os alcanos n-C \leq 16 a partir da amostragem 60.

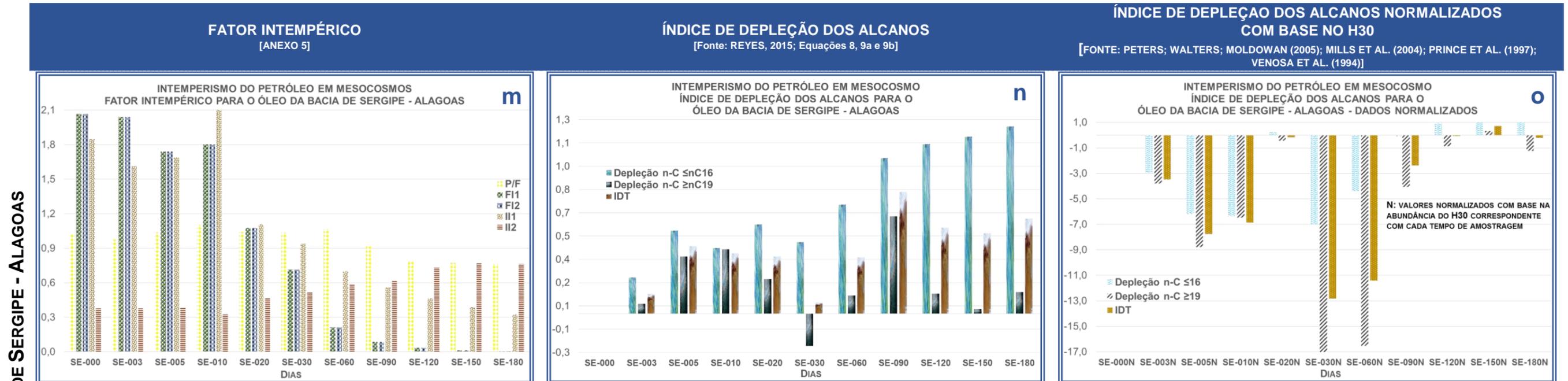
Logo após a normalização dos alcanos, os ID (i) mantiveram valores negativos até o monitoramento do dia 60. A partir do dia 90, os ID aumentaram até o fim dos experimentos.



O fator intemperico P/F para o óleo da Bacia de Santos decresceu durante os testes de intemperismo (j). Os parâmetros FI1, FI2 e II1 diminuíram até quase zero, já o II2 teve tendência inversa. O IDT (k) exibiu períodos de aumento e decréscimo; o índice para os alcanos n-C \leq 16 cresceu constantemente, já a soma dos alcanos n-C \geq 19 mostrou fases de acréscimo e decréscimo.

Segundo o grau API determinado para o óleo da Bacia de Santos (Tabela 16), trata-se de um óleo médio, significando que contém grande quantidade de alcanos e alquil aromáticos de baixo e médio pesos moleculares (e complexidade), como resultado do aporte de matéria orgânica tipo I. Essas qualidades geoquímicas fazem com que o óleo da Bacia de Santos seja facilmente intemperizável ou de rápida degradação (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005). Esse fato pode ser verificado pela queda rápida dos fatores intempéricos, e pelo constante aumento na depleção total e dos alcanos de baixo peso molecular.

O Gráfico l, mostra os ID calculados a partir da normalização dos alcanos, com base na abundância do H30 correspondente a cada monitoramento. Até o dia 60, a normalização gerou valores aleatórios positivos e negativos para todos os ID. Já a partir do dia 90, se observa alta taxa de depleção nos três índices.



O fator intempérico P/F para o óleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (m) decresceu durante os testes de intemperismo. Os parâmetros FI1, FI2 e II1 diminuíram até quase zero; já o II2 mostrou tendência inversa. O IDT (n) exibiu tempos de aumento e decréscimo; o índice para os alcanos n-C ≤ 16 cresceu constantemente, já a soma dos alcanos n-C ≥ 19 mostrou fases de acréscimo e decréscimo. O valor negativo do n-C ≥ 19 para o dia 30, indica aumento da concentração desses alcanos, fazendo com que o IDT decresça notavelmente na mesma data.

Segundo o grau API determinado para o petróleo da Bacia de Sergipe - Alagoas (Tabela 11), trata-se de um petróleo médio, significando que contém grande quantidade de alcanos lineares e alquil aromáticos de baixo e médio peso molecular (e complexidade), como resultado do aporte de matéria orgânica I, além dessa ter sido depositada em ambiente marinho. Tais qualidades geoquímicas, fazem com que o óleo da Bacia de Sergipe - Alagoas seja facilmente intemperizável ou de rápida degradação (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005), fato verificado pela queda rápida dos fatores intempéricos, e pelo constante aumento na depleção total e dos alcanos de baixos e altos pesos moleculares.

Os ID calculados a partir da normalização dos alcanos (o), para o petróleo intemperizado da Bacia de Sergipe – Alagoas, mostraram, na sua maioria, valores negativos. Para os monitoramentos dos dias 120, 150 e 180 o IDT mostrou valores positivos e perto de 1. Esses resultados permitiram verificar que provavelmente o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas é geneticamente diferenciado, em função de apresentar comportamento distinto ao das outras Bacias analisadas, para o índice de depleção calculado a partir da normalização dos alcanos.

Fonte: a autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5, e nas Equações 8 e 9.

Os resultados demonstrados permitiram que fossem observados que a normalização dos alcanos, para cada petróleo intemperizado, se aplica preferencialmente para elevados níveis de degradação. Essa constatação pode ser verificada nos Gráficos c, f, i, l, e o da Tabela 21, onde a partir dos monitoramentos do dia 90, em cada experimento, a normalização dos alcanos expõe o “verdadeiro” comportamento dos ID, sem a influência de mecanismos de fracionamento molecular. O comportamento dos ID normalizados, para os experimentos do petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas, provavelmente esteja relacionado com suas características genéticas, de *input* de matéria orgânica e ambiente deposicional.

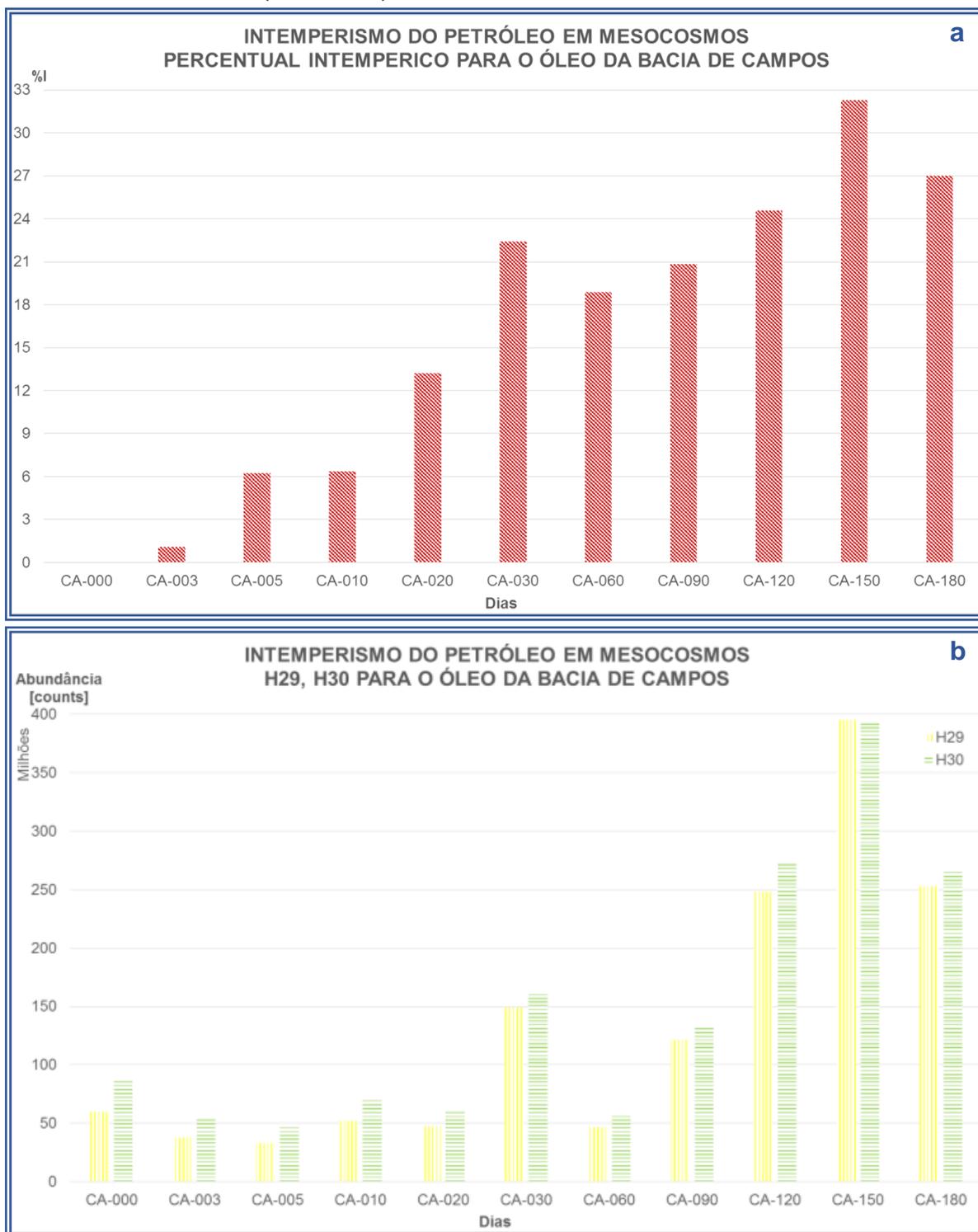
5.6.2 Intemperismo biomarcadores saturados

A degradação ou intemperismo dos terpanos e dos esteranos foi calculada com base nas relações apresentadas no ANEXO 5. Os petróleos serão avaliados em estudos isolados, e posteriormente serão interpretadas as informações dos biomarcadores saturados em conjunto. Os valores paramétricos e índices intempéricos das amostras intemperizadas, são detalhados no ANEXO 7.

5.6.2.1 *Intemperismo dos Terpanos e Esteranos no Petróleo da Bacia de Campos*

O percentual intempérico do petróleo se baseia na relação das abundâncias entre o H29 e o H30 no tempo, em referência às apresentadas inicialmente ($t=0$). Peters e colaboradores (2005) reportam que o H30 é preferencialmente degradado (biodegradação e foto-oxidação) sobre o H29. Entretanto, Wang e Fingas (1995) verificaram um aumento na relação H29/H30, para testes de biodegradação. Braddock e colaboradores (2003), reportaram a perda destes hopanos após 25 anos de exposição aos processos intempéricos. O petróleo de Campos (Figura 77, a), exibiu aumento na abundância molecular, fato observado no gráfico das abundâncias individuais do H29 e do H30. Acredita-se que, de acordo com o que foi descrito neste parágrafo, o aumento da relação H29/H30, em Campos, está associado principalmente com mecanismos de biodegradação (Figura 77, b).

Figura 77 – Percentual intempérico baseado no H29 e no H30, para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo



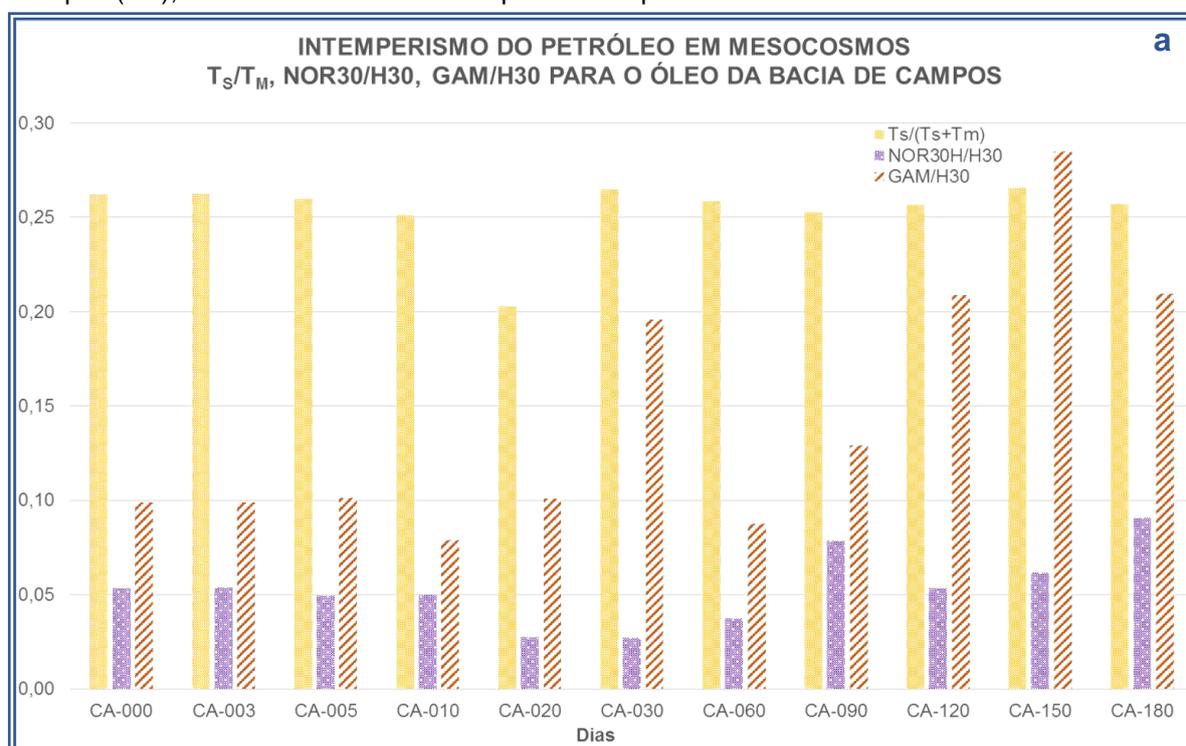
Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

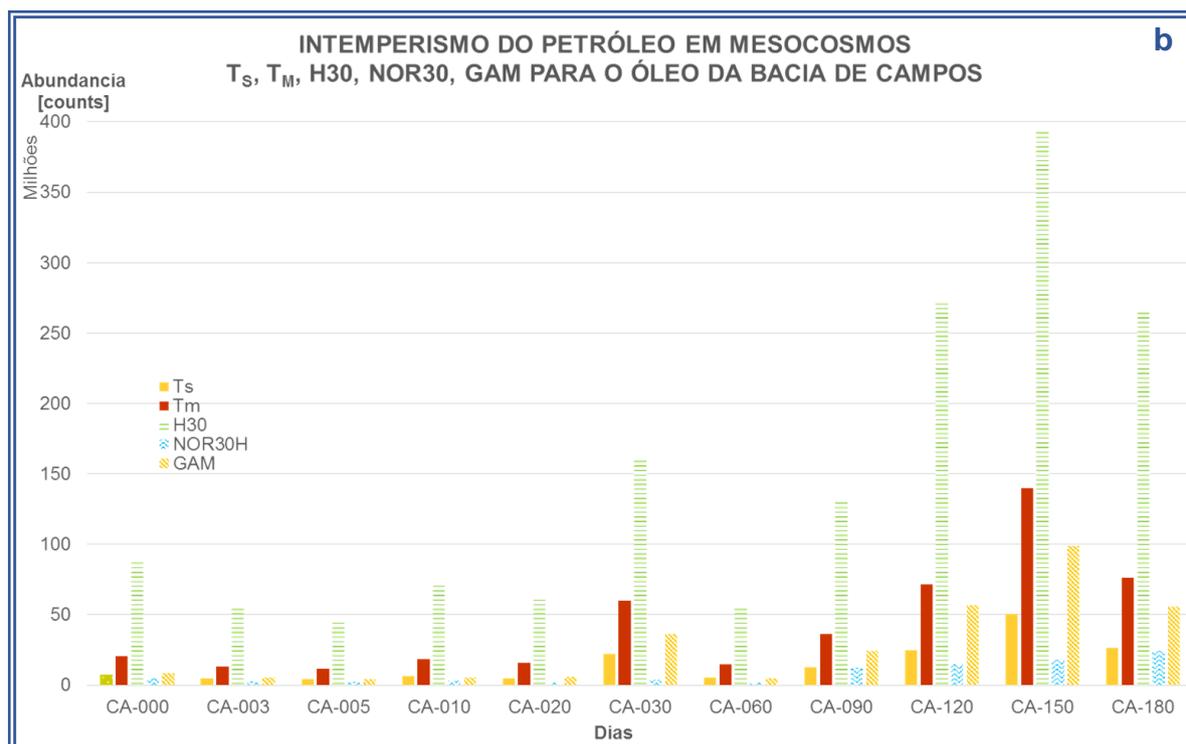
A razão T_s/T_s+T_m manteve-se relativamente constante durante os testes de intemperismo, para o petróleo da Bacia de Campos (Figura 78, a). Entretanto, suas quantidades individuais incrementaram a partir da amostragem do dia 90 (Figura 78, b).

Wang e Fingas (1995) reportam que o fato de se manter o índice T_s/T_m constante, demonstra concomitância da degradação desses compostos.

O incremento do triterpano NOR30 e do GAM, deriva da oxidação de seus homólogos, por fatores fotolíticos e/ou biodegradativos, mediante estereoseletividade dos seus homólogos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005, WANG; FINGAS, 1995). O comportamento periódico dos índices NOR30/H30 e GAM/H30, pode se relacionar aos processos biogeoquímicos implícitos aos mesocosmos gerados no interior das unidades de simulação do petróleo da Bacia de Campos, aspecto já observado com os intemperismos dos alcanos lineares e os isoprenoides.

Figura 78 – Índices de degradação dos terpanos T_s , T_m , NOR30, GAM e H30 para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo



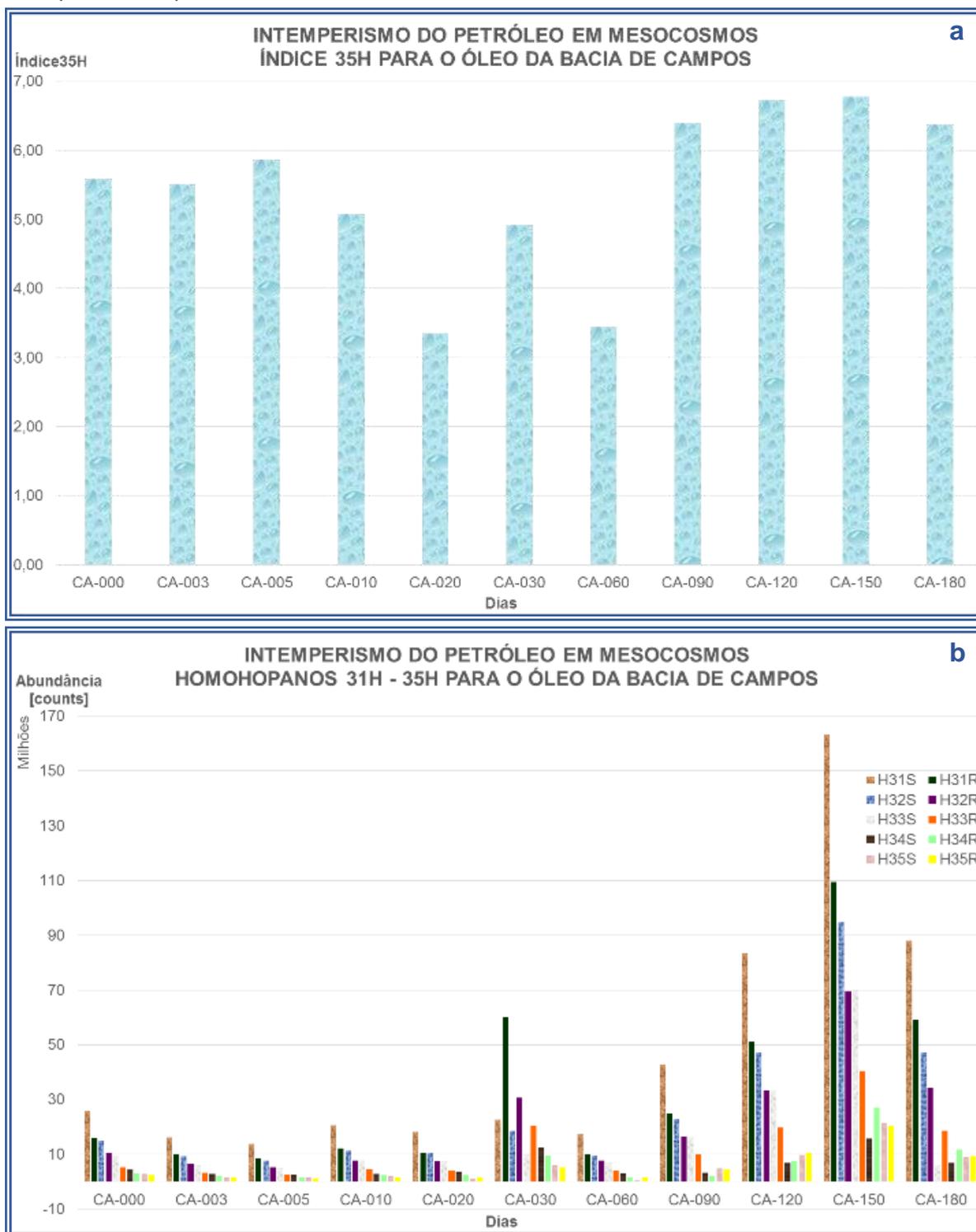


Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

Na série dos homohopanos 31H a 35H, o epímero 22R é de origem biológica, enquanto que o 22S corresponde ao seu homólogo geológico (maturo ou em janela de geração). Da mesma forma, o epímero 22R é mais susceptível à biodegradação (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005).

O índice 35H para o petróleo da Bacia de Campos (Figura 79, a), mostra períodos de aumento e decréscimo, já os epímeros exibiram, em geral, maior abundância para o 22S, apresentando uma inversão para o 35H a partir do monitoramento do dia 60 (Figura 79, b). Esse fato deve ter sido propiciado, provavelmente, por biodegradação específica (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005).

Figura 79 – Índices 35H (22R + 22S) para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

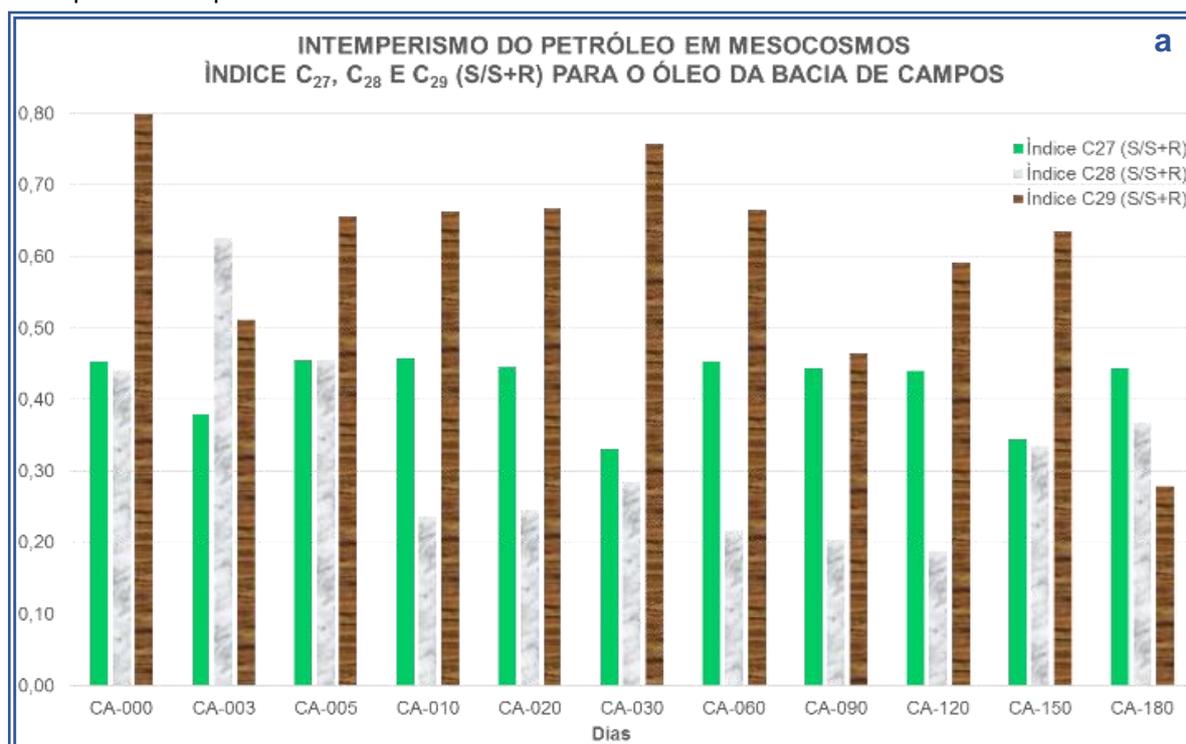
Diversos pesquisadores em seus estudos sobre processos intempéricos, têm encontrado degradação seletiva dos epímeros $\alpha\alpha(H)20R > \alpha\beta(H)20R + \alpha\beta(H)20S > \alpha\alpha(H)20S$, além da presença, do NOR25 (nem sempre necessária),

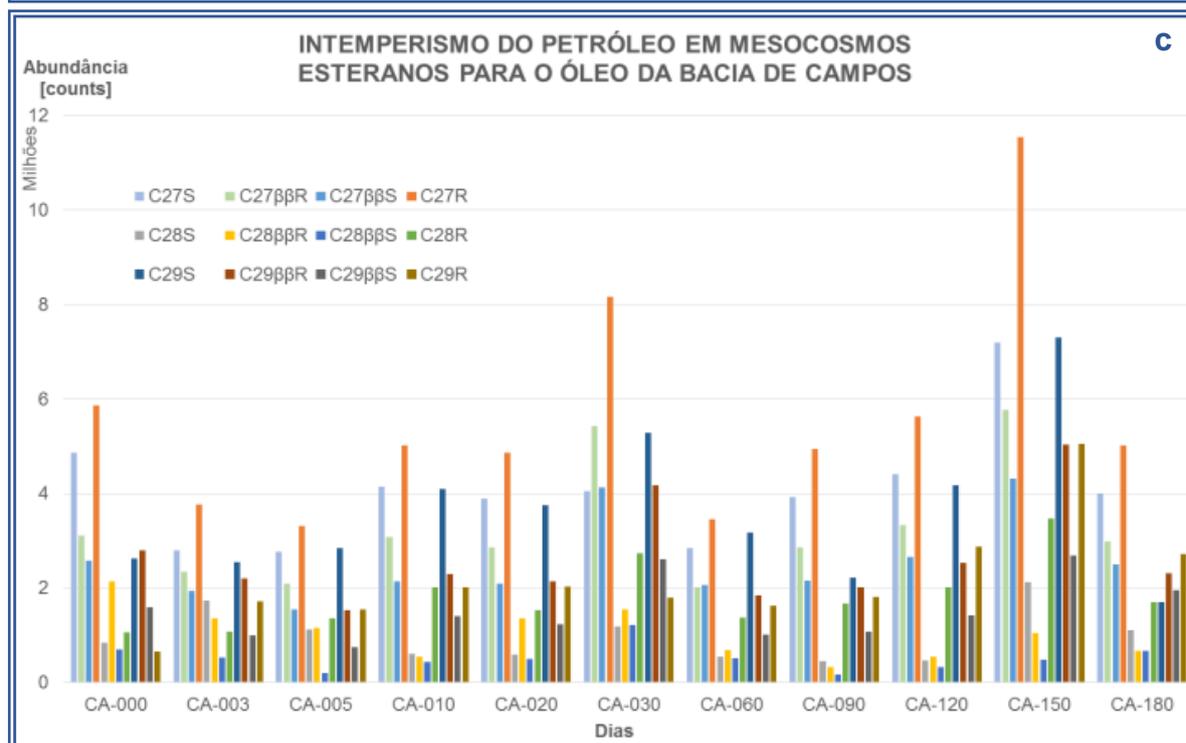
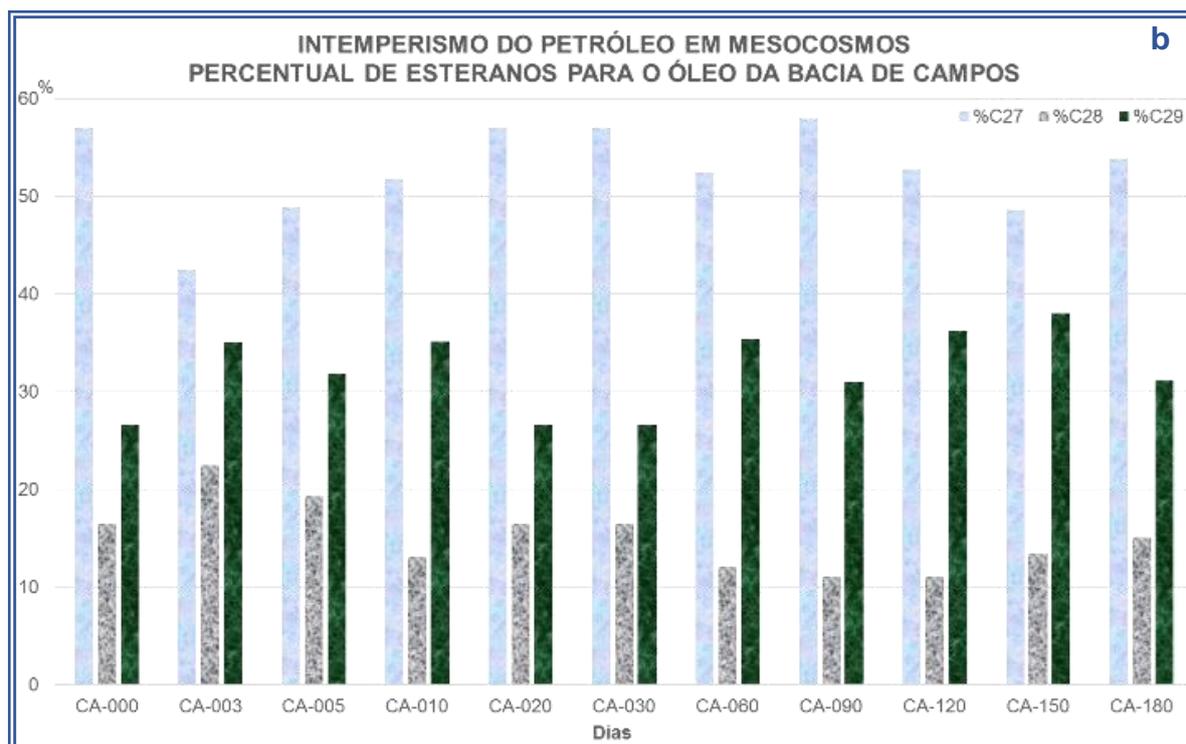
(NIKOLOPOULOU et al., 2013; YANG et al., 2013; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BRADDOCK et al., 2003 WANG; FINGAS, 1995).

O índice S/S+R dos esteranos para o petróleo da Bacia de Campos (Figura 80, a), exibiu ciclos de crescimento e decréscimo, com tendência à diminuição, provavelmente pelo intemperismo seletivo dos epímeros 20R. Já as proporções para os %C₂₇ e %C₂₉ esteranos (Figura 80, b), mantiveram valores quase constantes, com exceção do %C₂₈, que diminuiu.

As abundâncias dos epímeros para cada grupo de esteranos (Figura 80, c) apresentaram períodos de aumento e decréscimo, para alguns epímeros, possivelmente em resposta aos processos biogeoquímicos gerados no interior das unidades de simulação do petróleo da Bacia de Campos.

Figura 80 – Índice se esteranos para o petróleo da Bacia de Campos (CA), durante os testes de intemperismo do petróleo





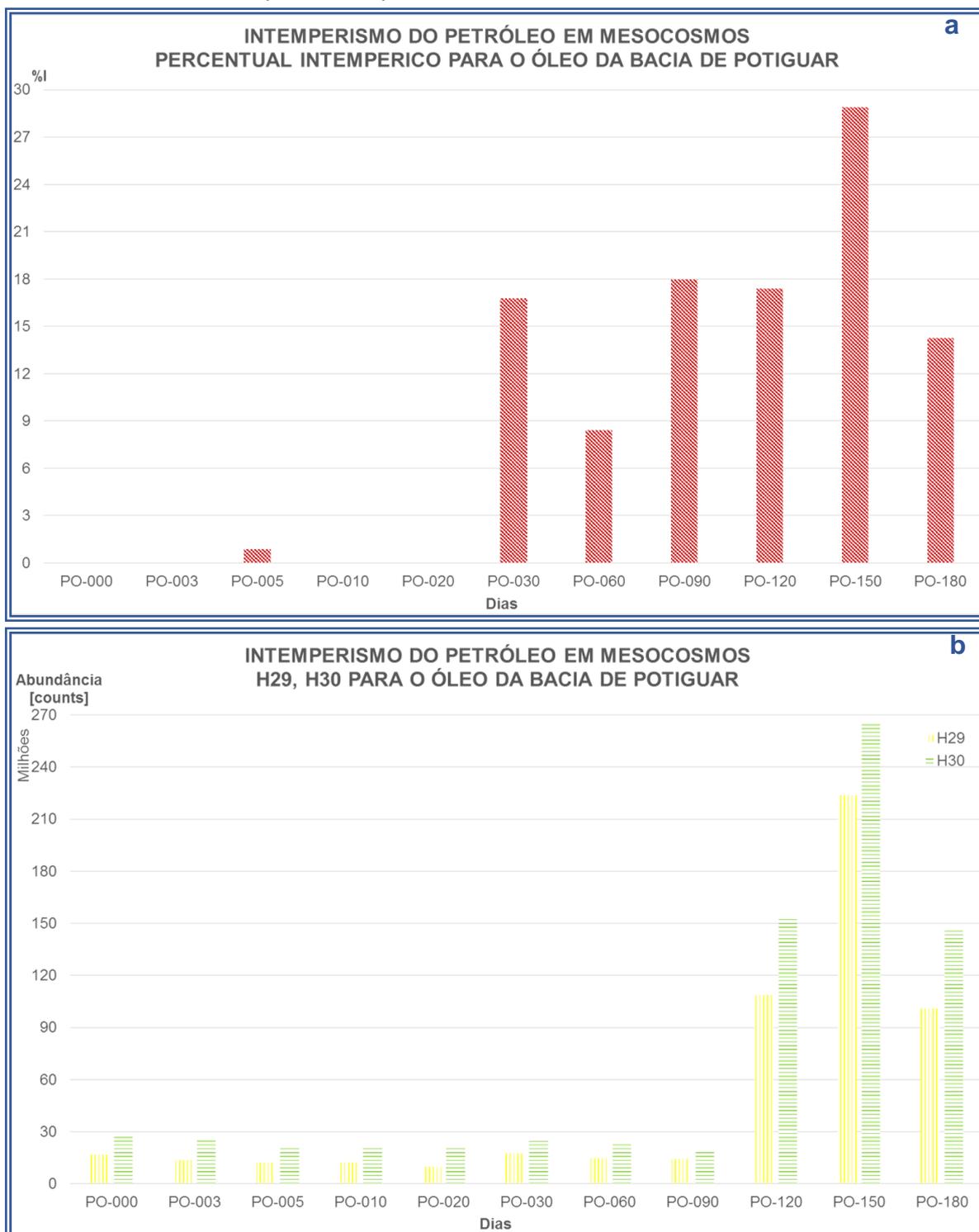
Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

5.6.2.2 Intemperismo dos Terpanos e Esteranos no Petróleo da Bacia Potiguar

O %I para os testes de intemperismo do petróleo da Bacia Potiguar (Figura 81, a), aumentou com o tempo de experimento, concomitantemente com o incremento na sua abundância molecular, a partir da coleta do dia 120 (Figura 81, b). Aparentemente, os fatores de degradação atingiram periodicamente o H29 e o H30, o que pode ser

observado pela tendência do %I, como consequência das características geoquímicas do petróleo Potiguar.

Figura 81 – Percentual intempérico baseado no H29 e no H30, para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo

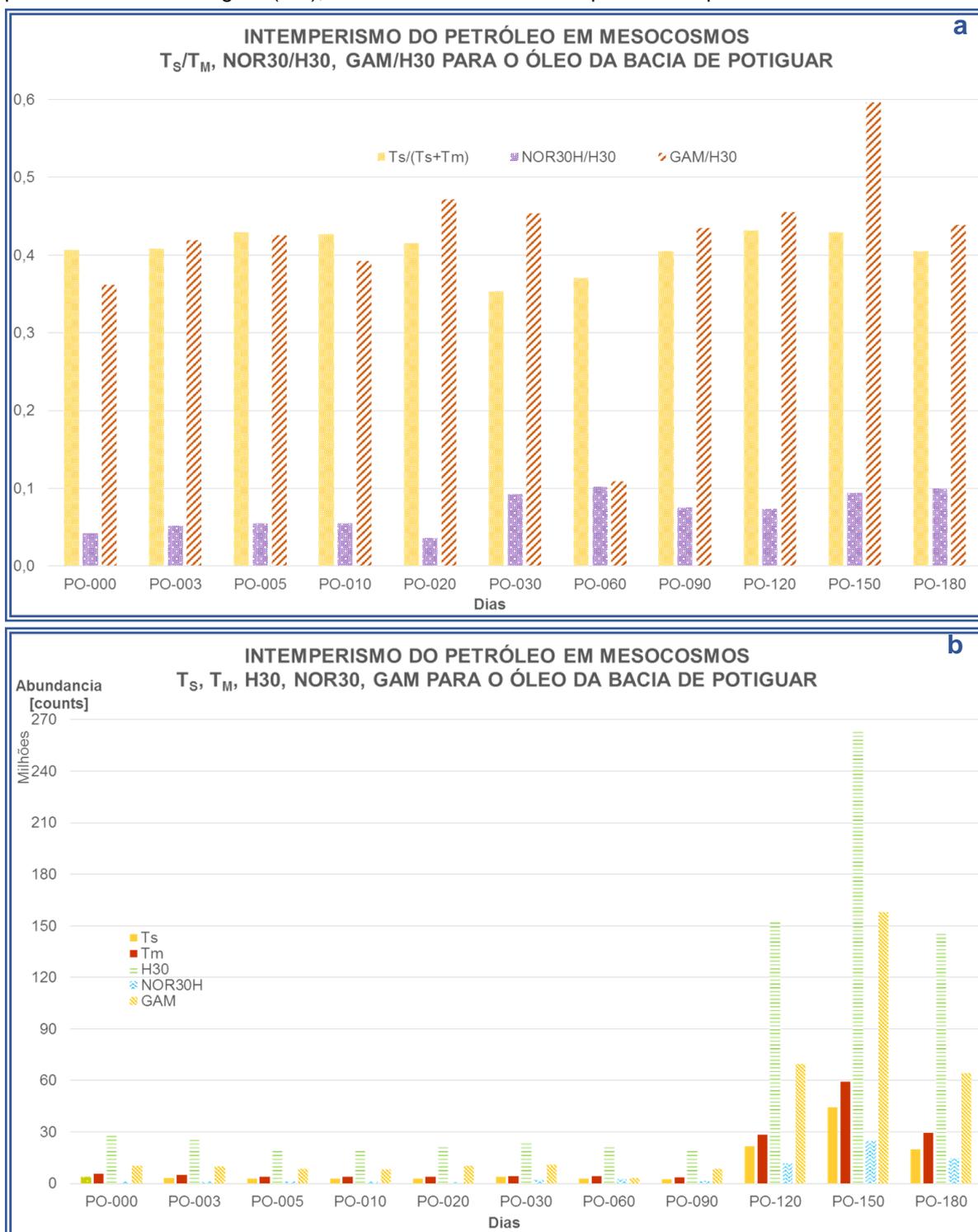


Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

Os índices de degradação baseados nos terpanos T_s , T_m , NOR30, GAM e H30, exibiram comportamento quase constante durante os testes de intemperismo do

petróleo da Bacia Potiguar (Figura 82, a e b). Já as suas abundâncias individuais cresceram a partir da amostragem do dia 120, em particular em relação ao NOR30 e ao gamacerano (GAM). Isso provavelmente ocorreu como produto da degradação microbiológica e fotolítica de seus homólogos (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN; 2005, WANG; FINGAS, 1995).

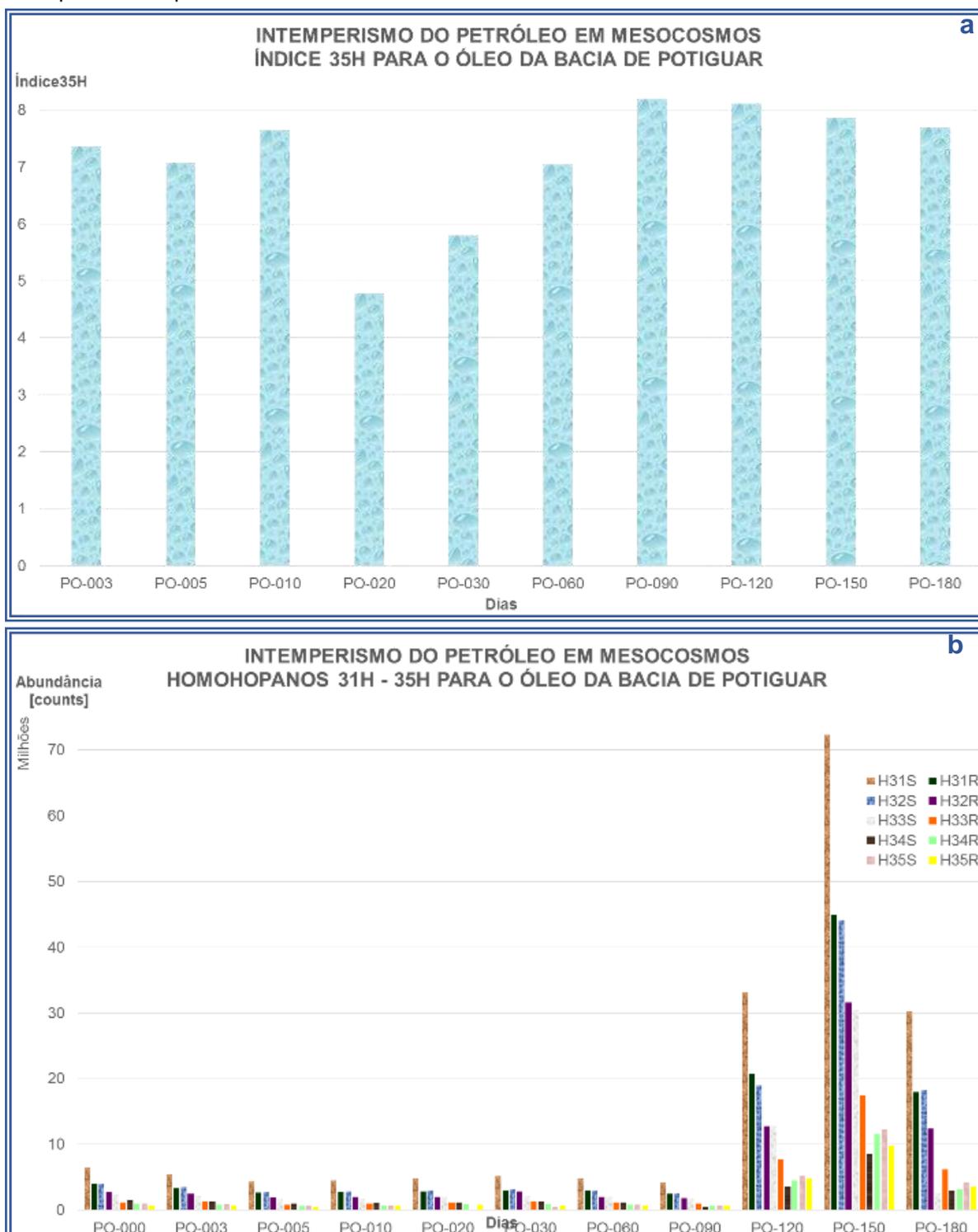
Figura 82 – Índices de degradação e intemperismos dos terpanos T_s , T_m , NOR30, GAM e H30 para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

Os testes intempéricos do petróleo da Bacia Potiguar, aumentaram com o tempo de experimento, incluindo o incremento do epímero 35H(22S), o que pode ter sido causado pela biodegradação seletiva (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005), conforme exibido na Figura 83 (a e b). A série homóloga dos homohopanos elevou sua abundância depois do dia 120 e decresceu já no final dos experimentos.

Figura 83 – Índices 35H (22R + 22S) para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo

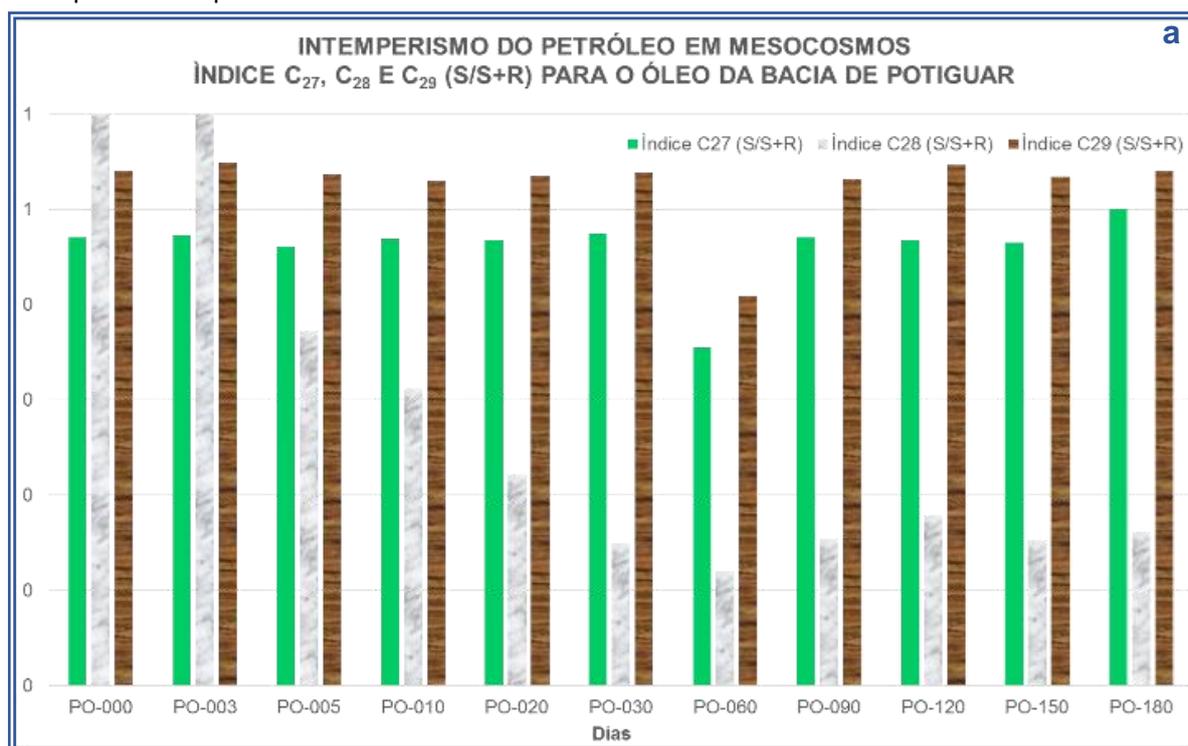


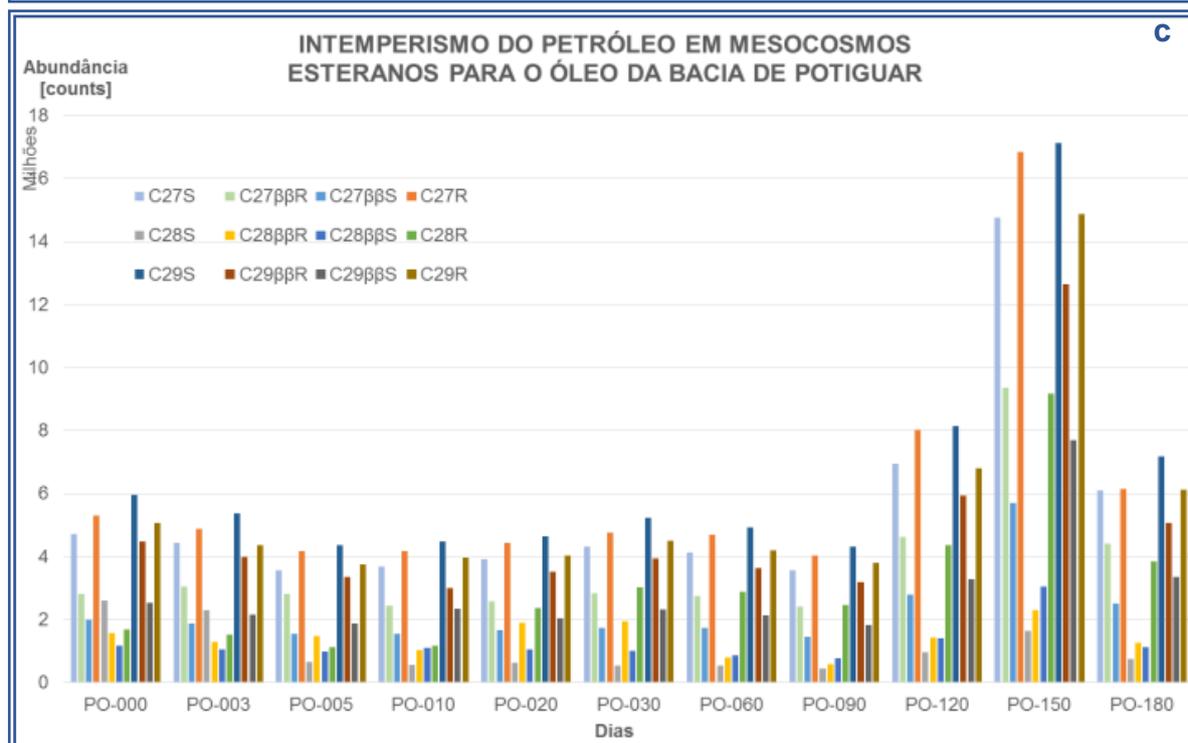
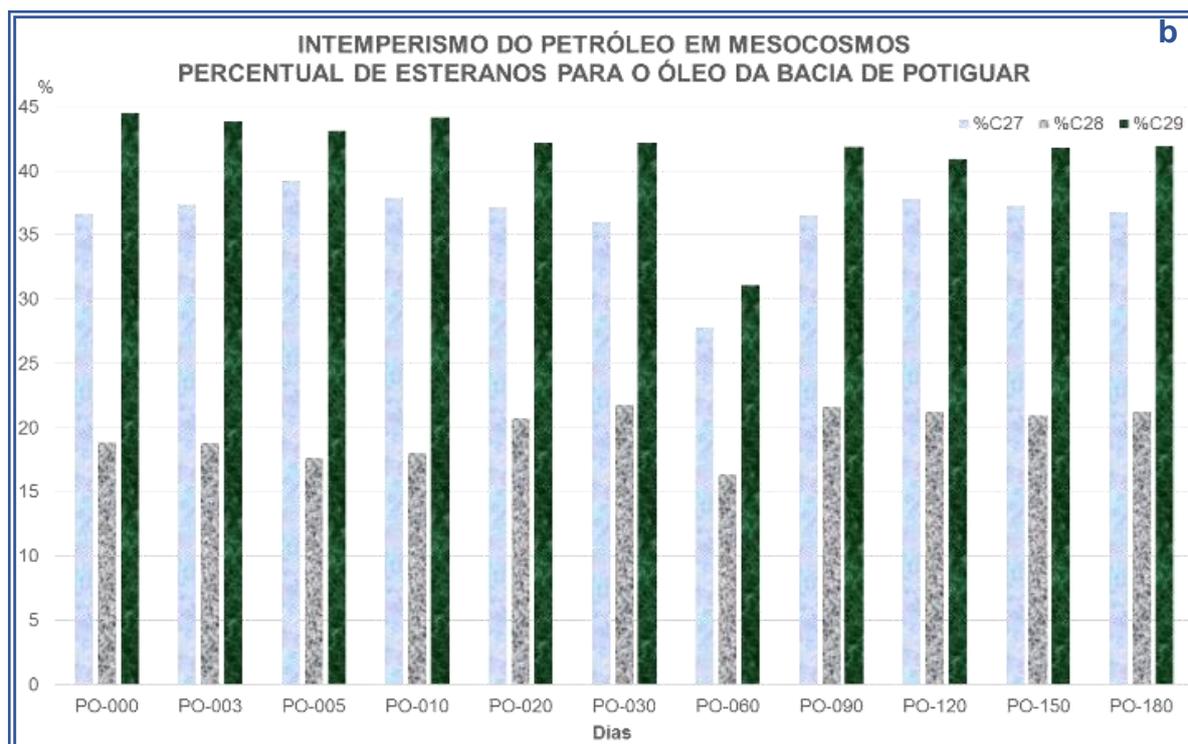
Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

De acordo com o que está apresentado na Figura 84 (a), pode-se verificar que os índices de esteranos $C_{27}(S/S+R)$ e $C_{29}(S/S+R)$ exibiram valores quase constantes para o tempo dos experimentos de intemperismo do petróleo da Bacia Potiguar; enquanto que o índice $C_{28}(S/S+R)$ decresceu. As porcentagens totais das configurações $\alpha\alpha\alpha(H)20R$, $\alpha\beta\beta(H)20R$, $\alpha\beta\beta(H)20S$ e $\alpha\alpha\alpha(H)20S$, se mantiveram com valores semelhantes. As abundâncias individuais de cada epímero mostrou um notável incremento no dia 150, com grande depleção no tempo do experimento para a mistura total dos C_{28} (Figura 84, b).

Não foi observada degradação estereoseletiva nos esteranos do petróleo Potiguar, mas sim na preferência pelos epímeros C_{28} , provavelmente relacionada com os processos biogeoquímicos gerados no interior das unidades de simulação (Figura 84, c).

Figura 84 – Índice se esteranos para o petróleo da Bacia Potiguar (PO), durante os testes de intemperismo do petróleo





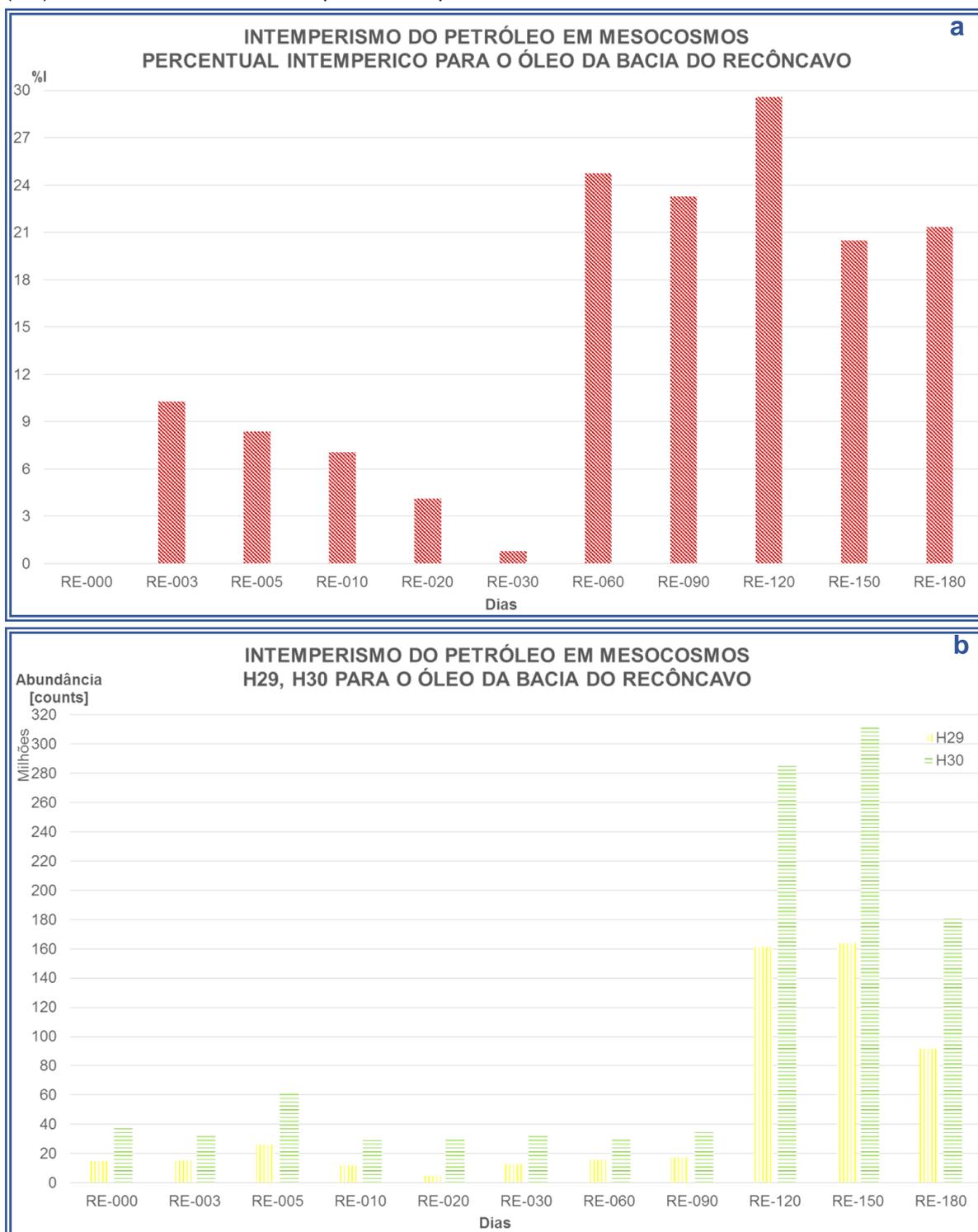
Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

5.6.2.3 Intemperismo dos Terpanos e Esteranos no petróleo da Bacia do Recôncavo

O %I para os testes do intemperismo do petróleo do Recôncavo (Figura 85, a), exibiu ciclos de incremento / decréscimo, concomitantemente à depleção constante do H30. Acredita-se que diminuição desse biomarcador foi propiciada, provavelmente, por

processos de fotodegradação / evaporação (NOAA, 2015; FONSECA; 2009). Observou-se ainda um notável incremento nas abundâncias do H29 e do H30, a partir da coleta do dia 120 (Figura 85, b).

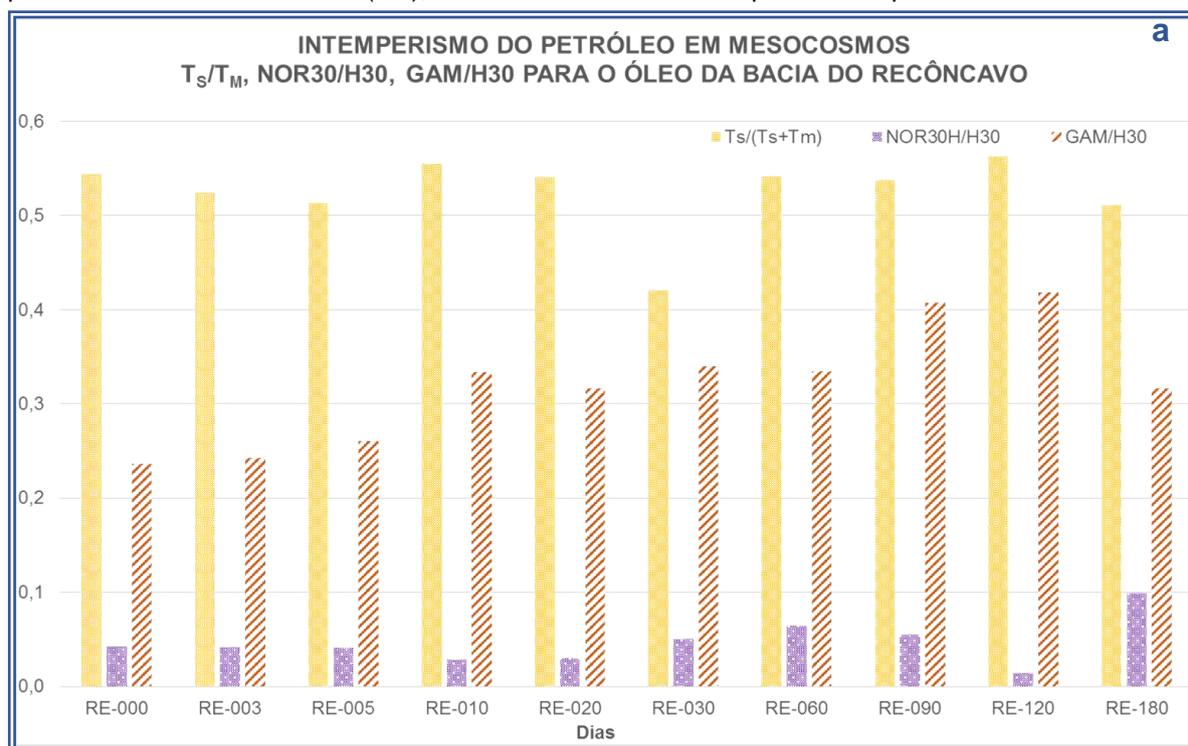
Figura 85 – Percentual intempérico baseado no H29 e no H30, para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo

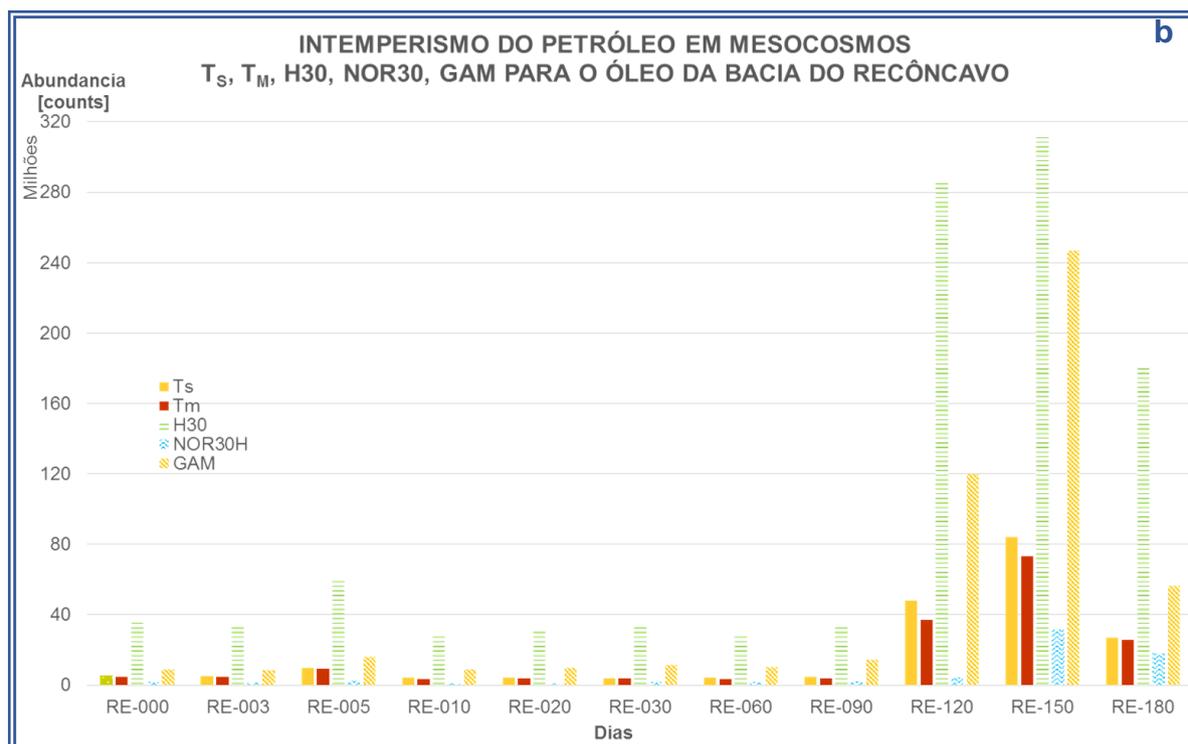


Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

Os índices de degradação do petróleo da Bacia do Recôncavo (Figura 86, a), mostraram valores similares para o T_s/T_m , com aumento para o NOR30/H30 e ciclos de incremento/decréscimo para o GAM/H30. As abundâncias individuais mostraram depleção até o dia 90, e aumento/diminuição a partir do dia 120 (Figura 86, b). O comportamento cíclico pode estar vinculado com os processos intempéricos físicos e físico-químicos que são predominantes nos primeiros dias após um vazamento de petróleo (NOAA, 2015; FONSECA; 2009; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005).

Figura 86 – Índices de degradação e intemperismos dos terpanos T_s , T_m , NOR30, GAM e H30 para o petróleo Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo

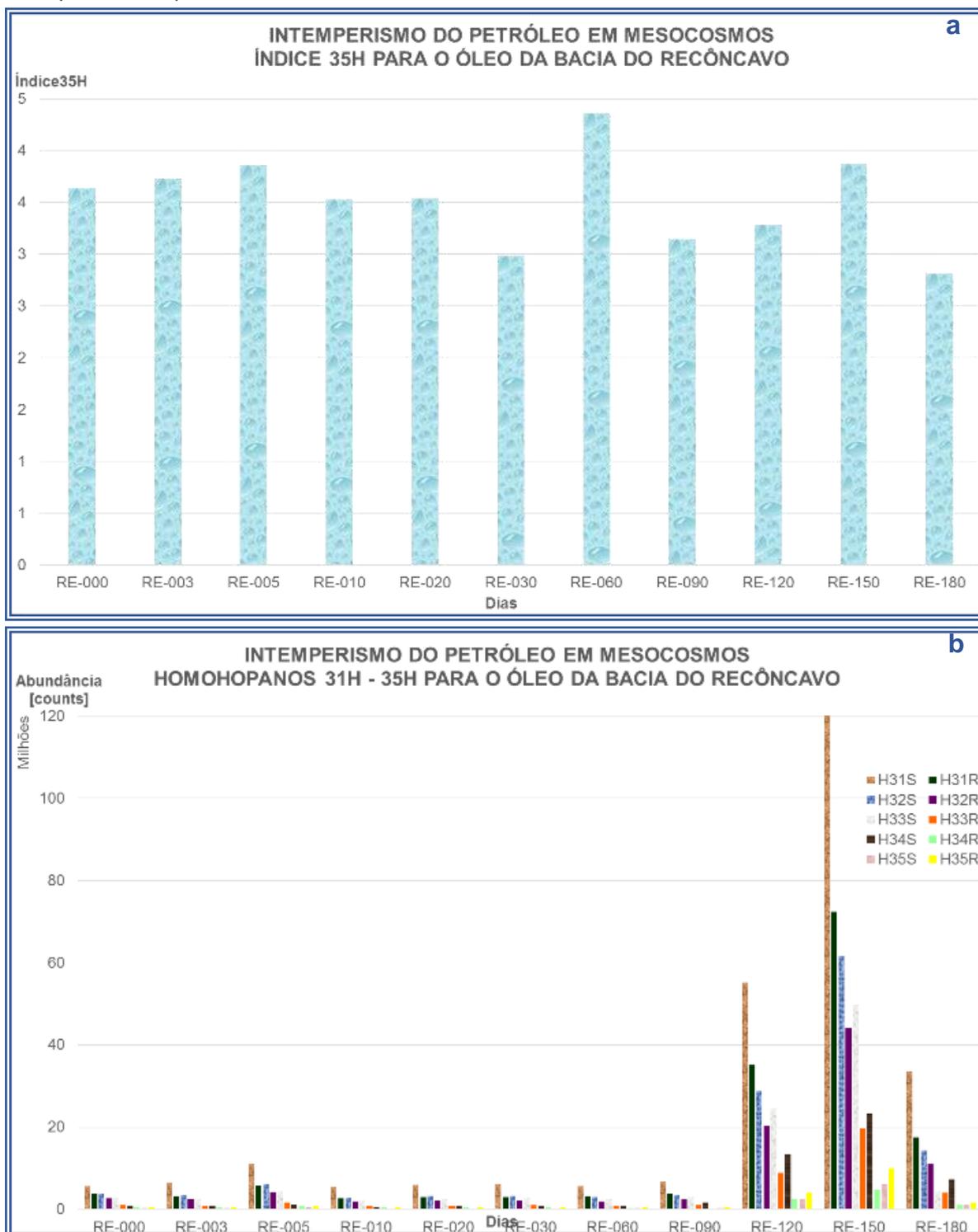




Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

A degradação seletiva do 35H (22R + 22S) durante os experimentos de intemperismo do óleo do Recôncavo (Figura 87, a), mostraram períodos de aumento/diminuição, com tendência ao decréscimo, indicando preferência na depleção do epímero 35H(22S). A série dos homohopanos decresceu até o dia 120, e logo em seguida elevou sua abundância (Figura 87, b).

Figura 87 – Índices 35H (22R + 22S) para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo

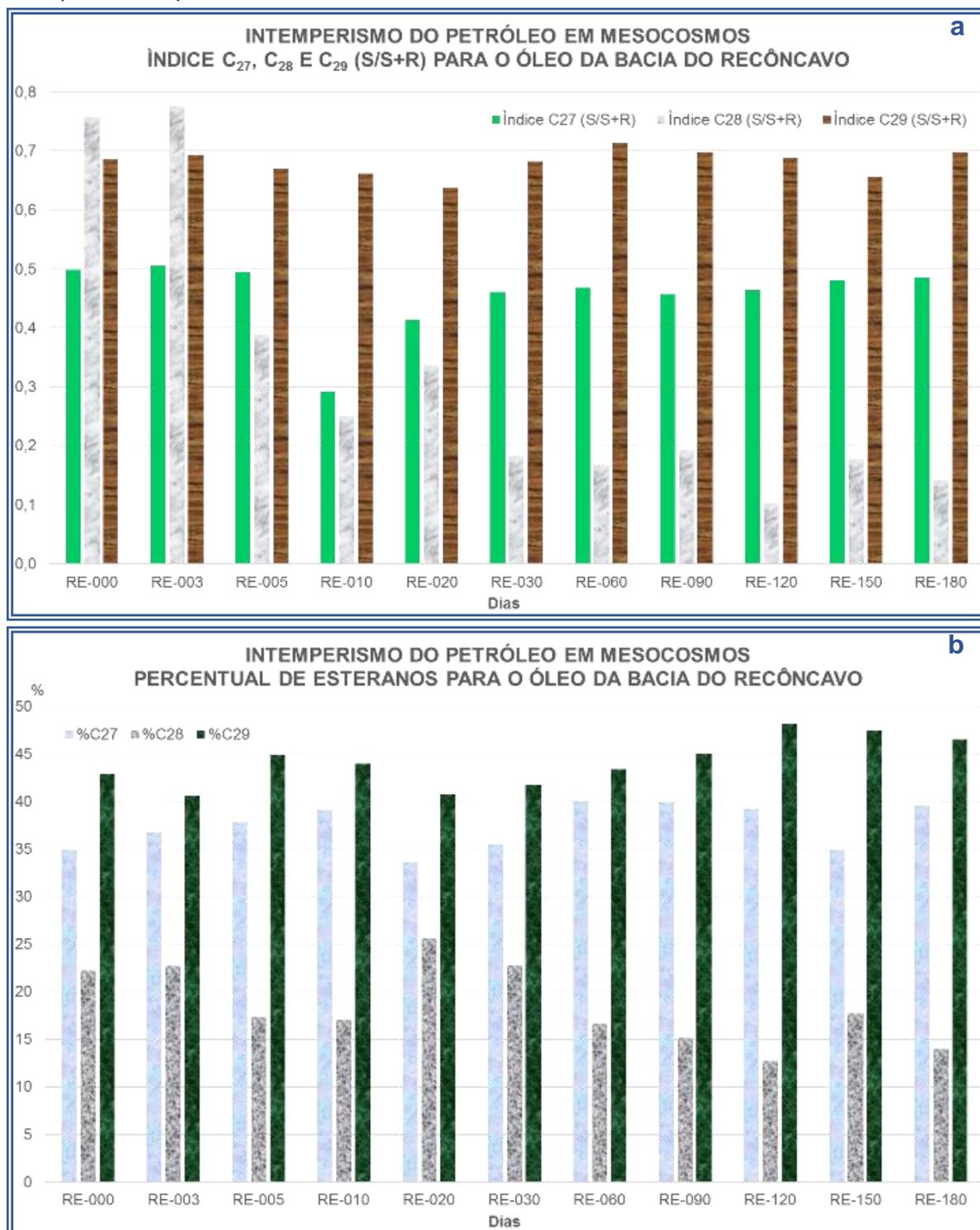


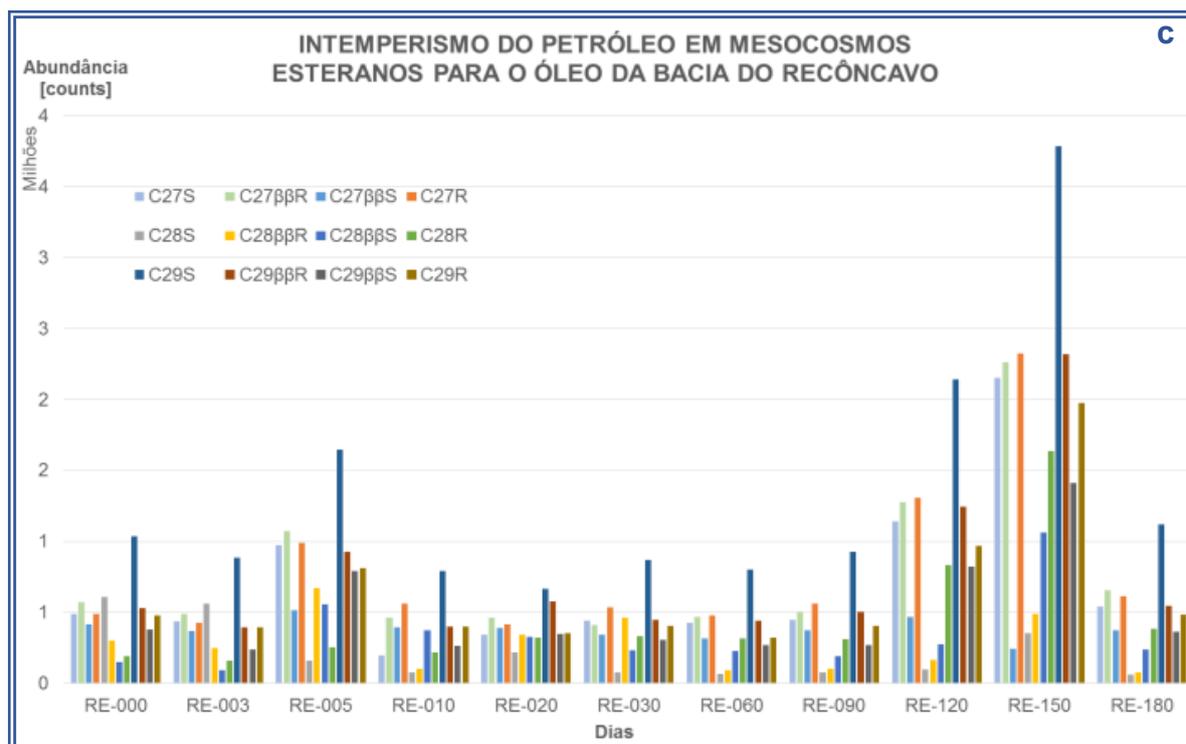
Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

Segundo o que está apresentado na Figura 88 (a), os índices dos esteranos $C_{27}(S/S+R)$ e $C_{29}(S/S+R)$ exibiram valores quase constantes durante os experimentos de intemperismo do petróleo da Bacia do Recôncavo; enquanto que o $C_{28}(S/S+R)$ decresceu. As porcentagens totais dos esteranos com configurações $\alpha\alpha(H)20R$,

$\alpha\beta\beta(H)20R$, $\alpha\beta\beta(H)20S$ e $\alpha\alpha\alpha(H)20S$, se mantiveram com valores semelhantes (Figura 88, b). A abundância individual de cada epímero mostrou um notável incremento no dia 150, com grande depleção no tempo do experimento para a mistura total dos C_{28} (Figura 88, c).

Figura 88 – Índice de esteranos para o petróleo da Bacia do Recôncavo (RE), durante os testes de intemperismo do petróleo





Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

5.6.2.4 Intemperismo dos Terpanos e Esteranos no petróleo da Bacia de Santos

O índice intempérico do petróleo da Bacia de Santos da Figura 89 (a), mostrou valores similares ao longo dos experimentos. O H29 aumentou e decresceu em maior proporção do que H30 (Figura 89, b). A abundâncias desses hopanos cresceu a partir do dia 90, possivelmente favorecida por fatores intempéricos bióticos e fotolíticos, como é reportado nos estudos de Peters e colaboradores (2005).

Figura 89 – Percentual intempérico baseado no H29 e no H30, para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo

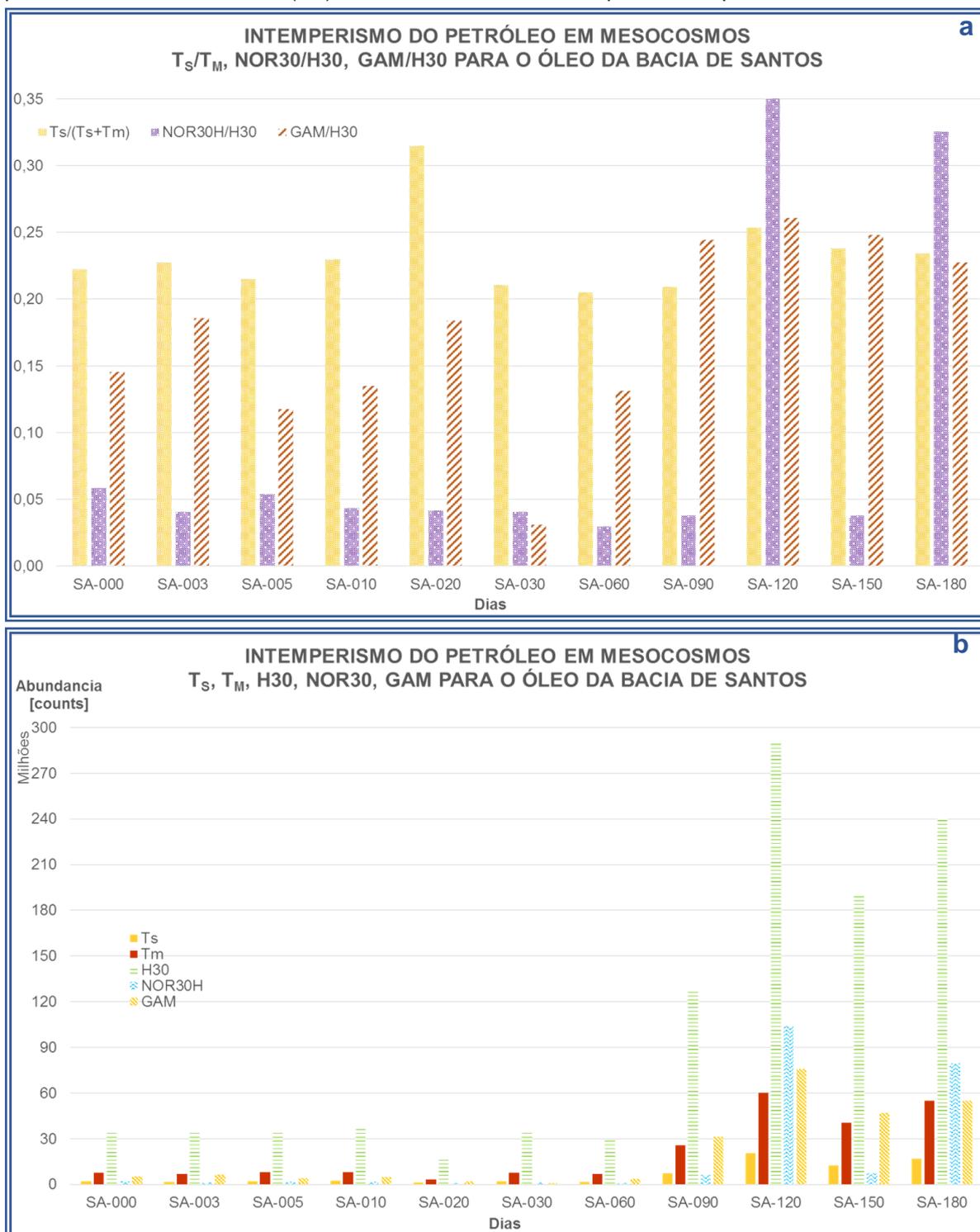


Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

Os índices de degradação da Figura 90 (a), para os testes de intemperismo do petróleo da Bacia de Santos exibiram variabilidade, como é o caso do NOR30/H30, que quase teve depleção total até o dia 60, para em seguida mostrar ciclos de aumento e queda da abundância (Figura 90, b). Esse efeito parece ter sido favorecido pela soma

dos processos físicos, químicos e bióticos de intemperização, a que foram submetidos os componentes do petróleo. Como foi descrito na seção 5.5.4, trata-se de um petróleo médio, ou seja, com alto percentual de alcanos e aromáticos, o que torna esses compostos lábeis e de fácil cisão (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005).

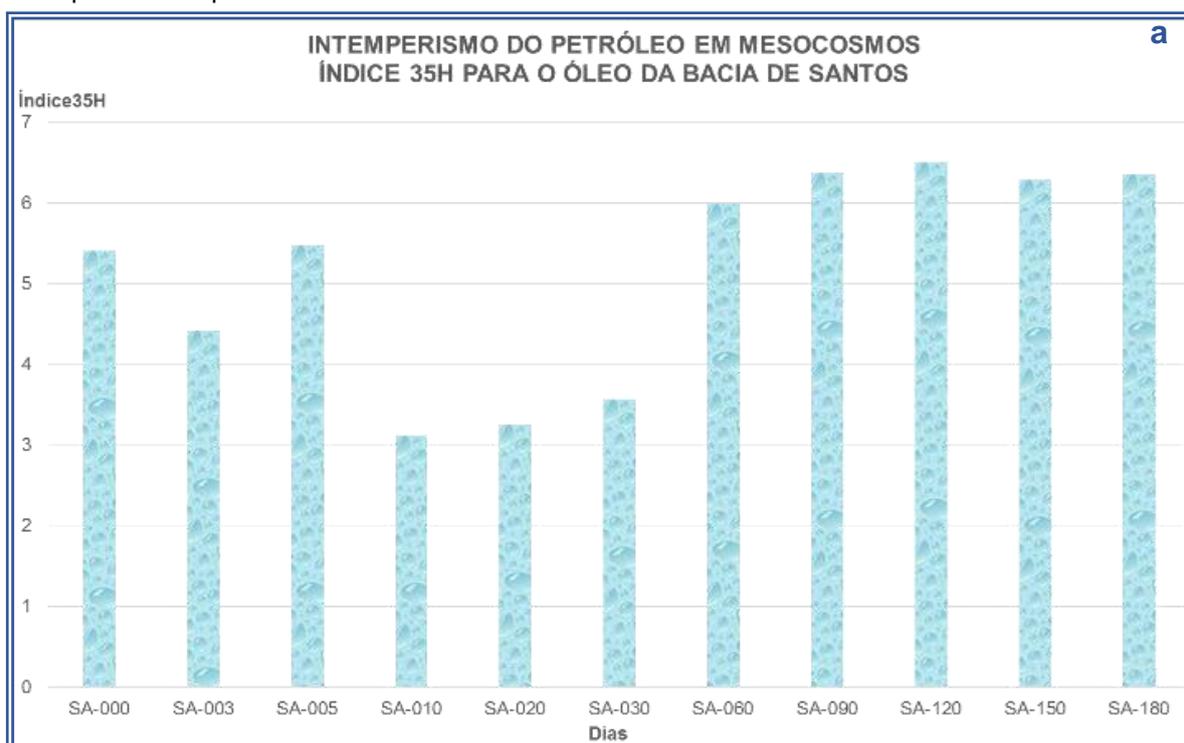
Figura 90 – Índices de degradação e intemperismos dos terpanos T_s , T_m , NOR30, GAM e H30 para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo

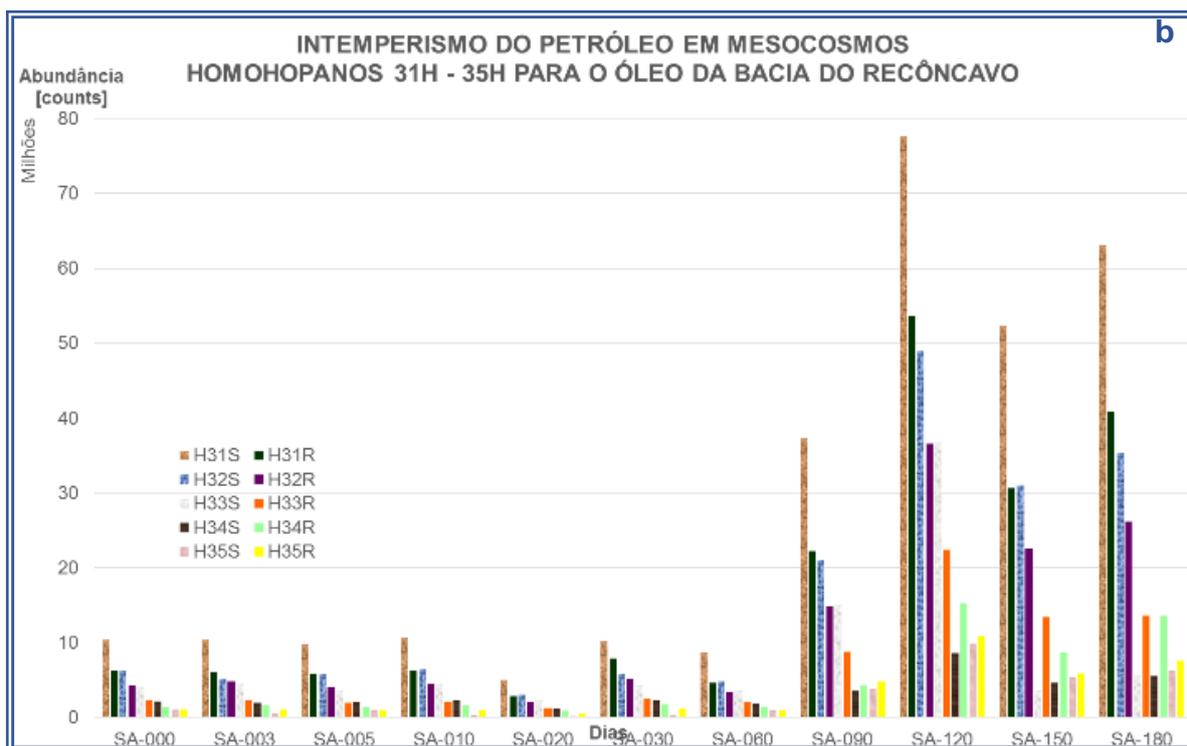


Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

A degradação estereoseletiva dos 35H(22R+22S) para os experimentos de intemperismo do óleo de Santos, exibiu períodos de decréscimo e aumento (Figura 91, a). Já as abundâncias individuais se mantiveram quase constantes até a coleta do dia 90, para em seguida aumentar, inclusive mostrando inversão na preferência da degradação, o que parece ser uma característica dos processos de biodegradação (Figura 91, b).

Figura 91 – Índices 35H (22R + 22S) para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo

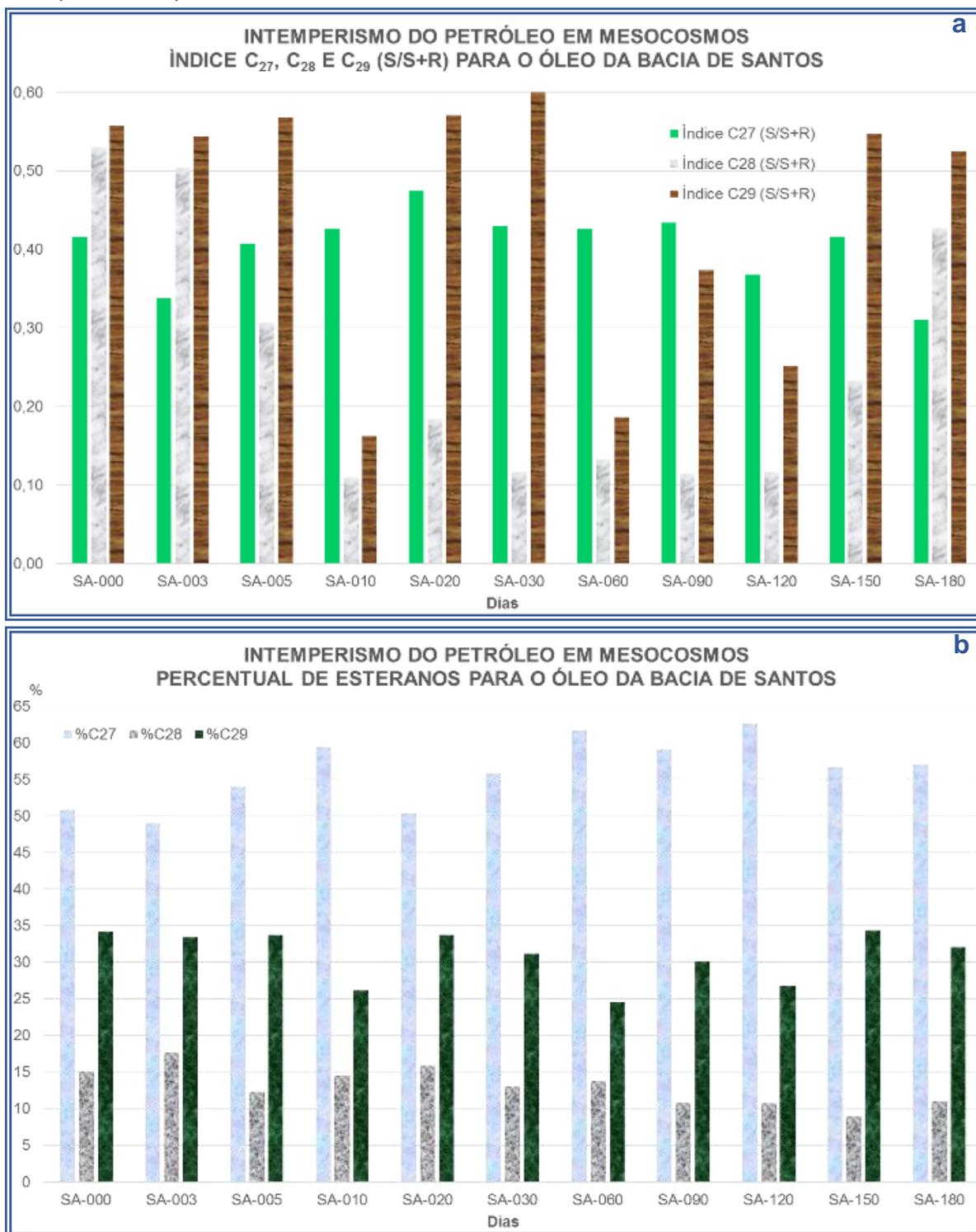


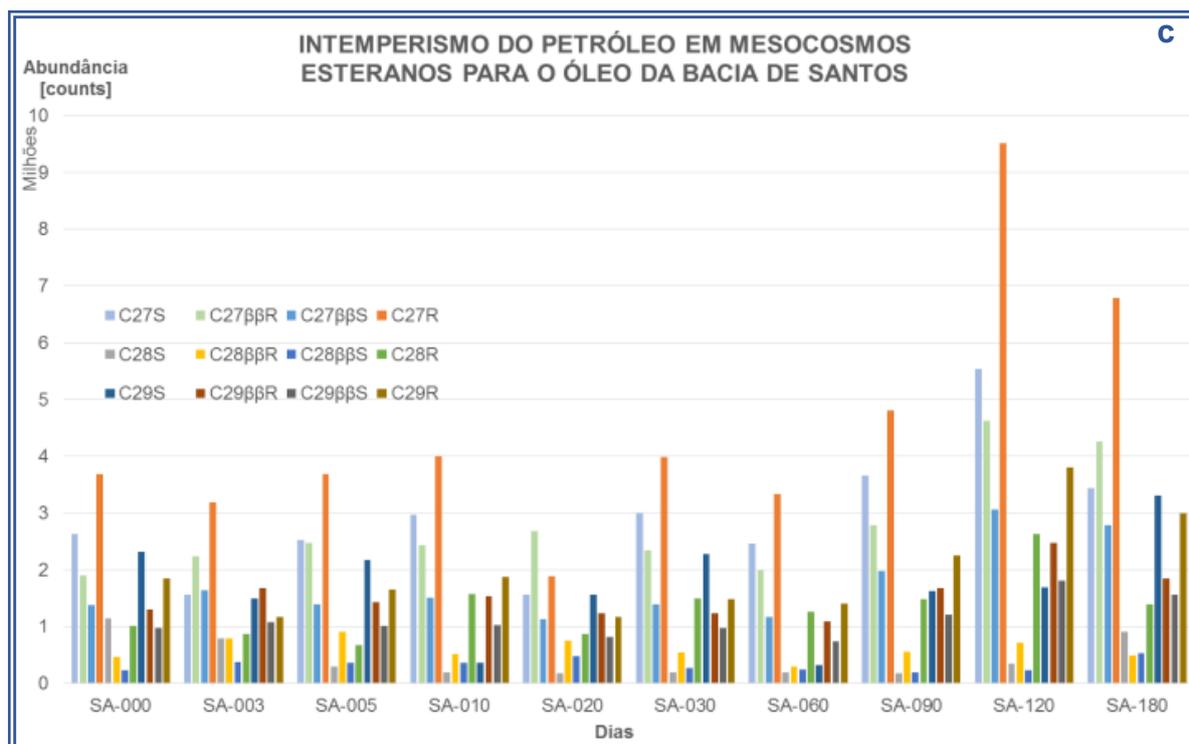


Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

Semelhantemente aos homohopanos, os esteranos intemperizados do petróleo de Santos (Figura 92, a), mostraram alta seletividade no tempo, especialmente nos epímeros C₂₈. As abundâncias das misturas totais dos C₂₇ e C₂₉, mantiveram ciclos de aumento e decréscimo; enquanto que os esteranos C₂₈ exibiram depleção (Figura 92, b). Observou-se inversão na depleção preferencial dos epímeros $\alpha\beta$, devido a processos de biodegradação, provavelmente como já havia ocorrido no trabalho referenciado por Peters; Walters; Moldowan (2005) (Figura 92, c).

Figura 92 – Índice se esteranos para o petróleo da Bacia de Santos (SA), durante os testes de intemperismo do petróleo



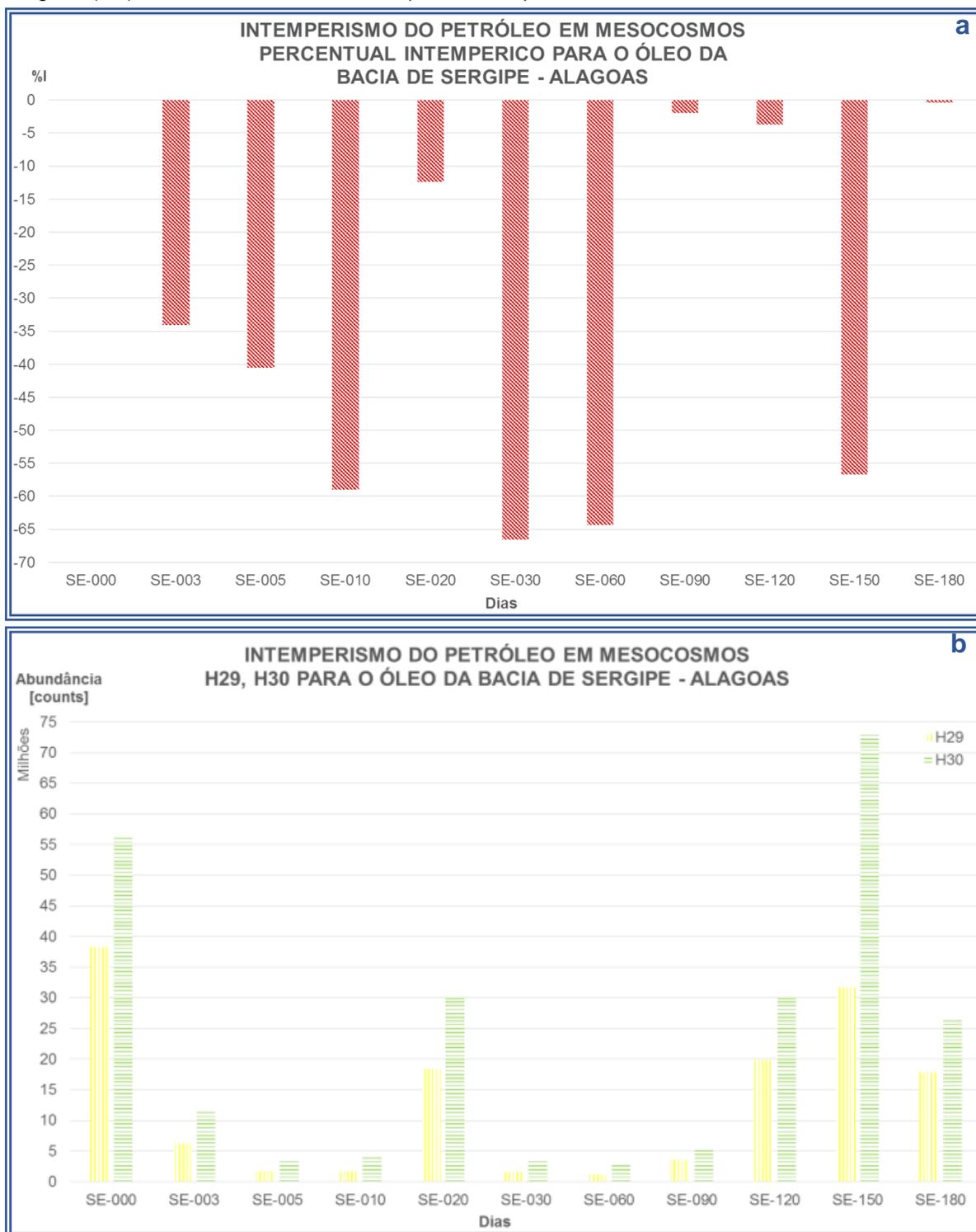


Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

5.6.2.5 Intemperismo dos Terpanos e Esteranos no petróleo da Bacia de Sergipe - Alagoas

O %I dos experimentos de intemperismo para o petróleo de Sergipe – Alagoas exibiu valores negativos (Figura 93, a), o que poderia estar relacionado ao elevado processo de intemperização do H29 e do H30, pela ação de fatores físicos e químicos de degradação (Figura 93, b). A alta variabilidade do %I e das concentrações desses hopanos, pode estar relacionada com diferentes estágios ou fases intempéricas.

Figura 93 – Percentual intempérico baseado no H29 e no H30, para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo

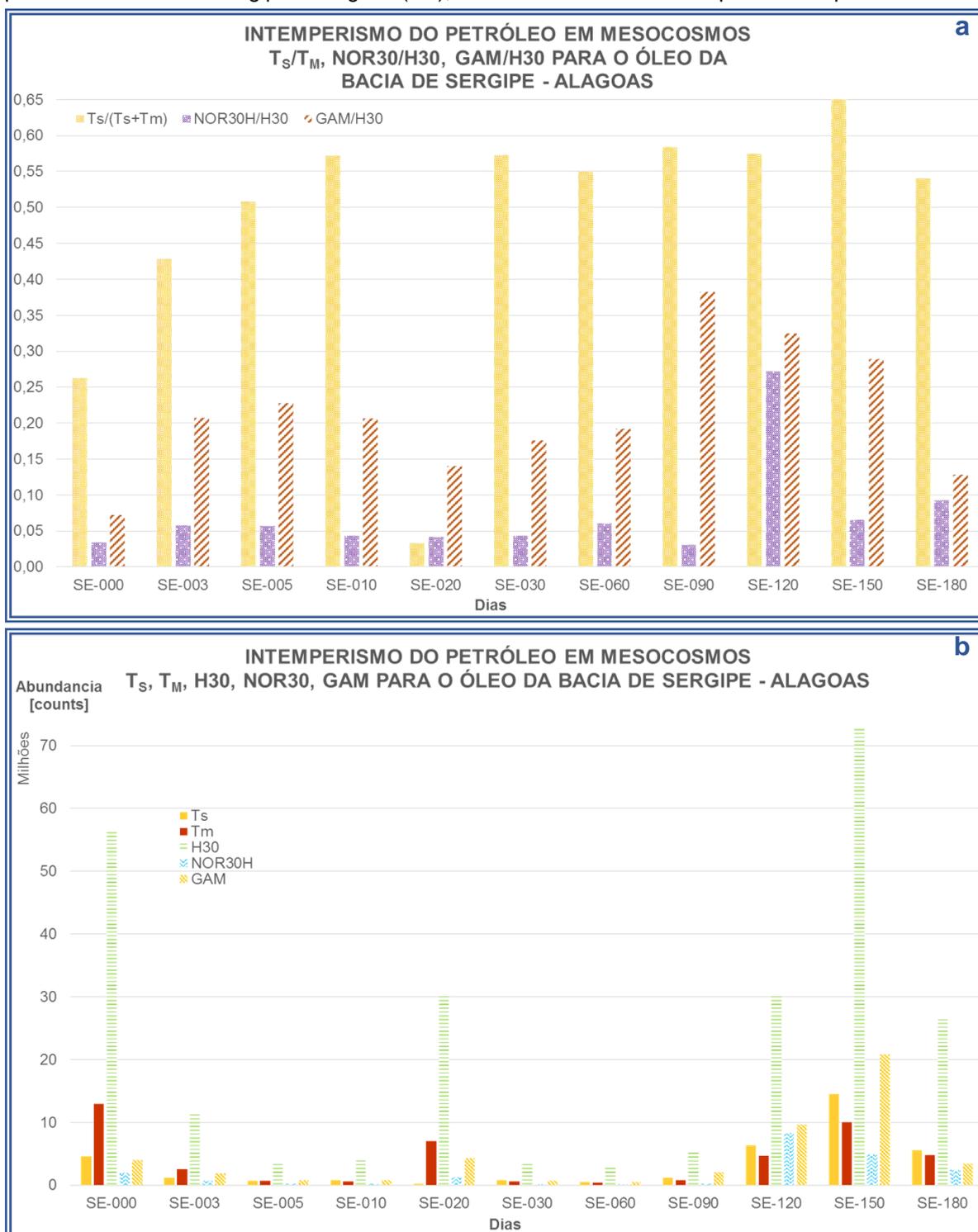


Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

Os índices de degradação da Figura 94 (a), para os testes de intemperismo do petróleo da Bacia de Sergipe - Alagoas, exibiram importantes variações, a exemplo do que ocorreu com o NOR30/H30, que quase teve depleção total até o dia 90 (Figura 94, b), para em seguida mostrar ciclos de aumento e queda da abundância. Esse efeito

pode ter sido favorecido pela soma dos processos físicos, químicos e bióticos de intemperização, aos quais foram submetidos os componentes do petróleo. Semelhante ao que foi descrito na seção 5.5.4, trata-se de um petróleo médio, ou seja, com elevado percentual de alcanos e aromáticos, que são lábeis e de fácil cisão, provavelmente como já havia ocorrido no trabalho referenciado por Peters; Walters; Moldowan (2005).

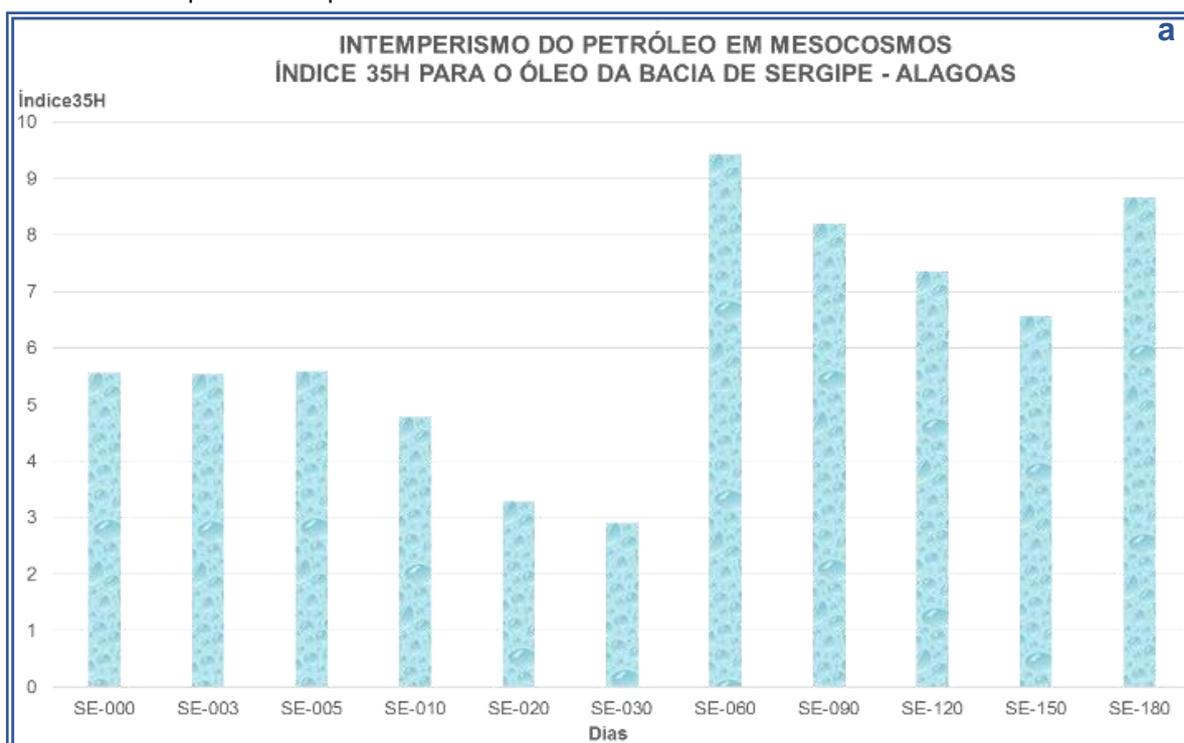
Figura 94 – Índices de degradação e intemperismos dos terpanos T_s , T_m , NOR30, GAM e H30 para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo

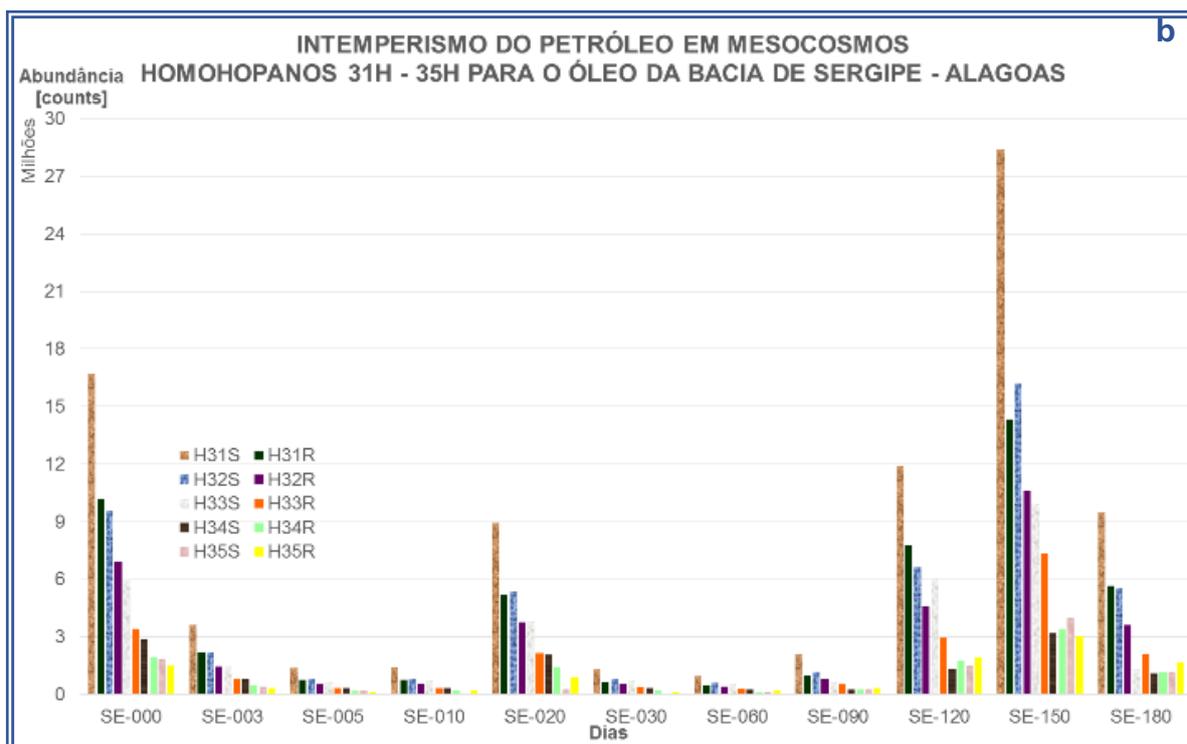


Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

A degradação estereoseletiva dos 35H(22R+22S) para os experimentos de intemperismo do petróleo de Sergipe - Alagoas, exibiu períodos de decréscimo e aumento (Figura 95, a). Já as abundâncias individuais, se mantiveram quase constantes até a coleta do dia 120, para logo aumentar, inclusive mostrando inversão na preferência da degradação, como consequência dos processos de biodegradação (Figura 95, b).

Figura 95 – Índices 35H (22R + 22S) para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo

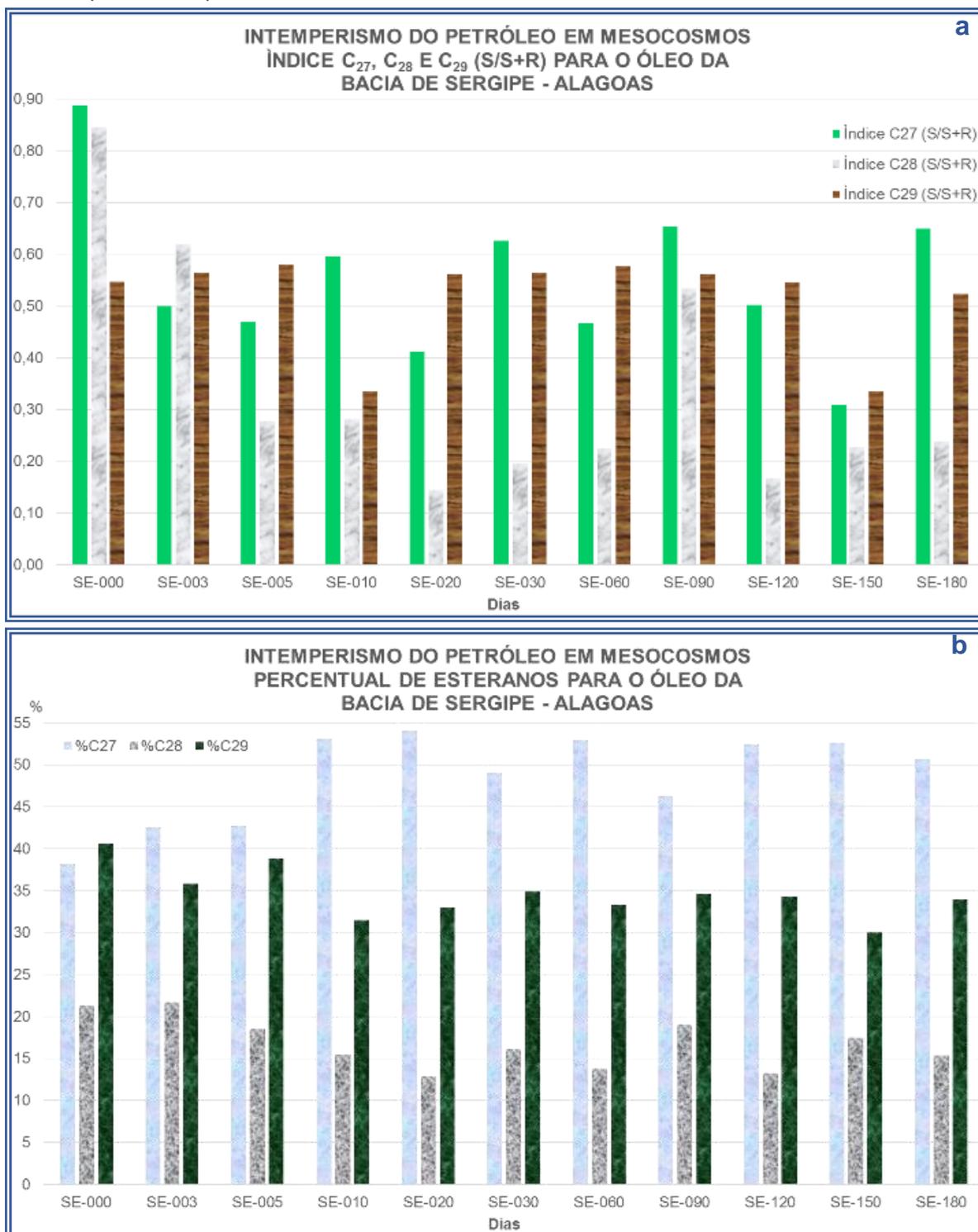




Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

Semelhantemente aos homohopanos, os esteranos intemperizados do petróleo de Sergipe-Alagoas (Figura 96, a), mostraram alta seletividade no tempo, especialmente nos epímeros C_{28} . As abundâncias das misturas totais dos C_{27} e C_{29} , mantiveram ciclos de aumento e decréscimo, já os esteranos C_{28} exibiram depleção (Figura 96, b). Se observou inversão na depleção preferencial dos epímeros $\alpha\beta$, fatores propiciados por processos de biodegradação, provavelmente como já havia ocorrido no trabalho referenciado por Peters; Walters; Moldowan (2005) (Figura 96, c).

Figura 96 – Índice se esteranos para o petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

5.6.3 Processos intempéricos do petróleo

Para avaliar a concomitância dos processos intempéricos sobre os componentes dos petróleos estudados na pesquisa, foram gerados diagramas de estrela (*fingerprint*), avaliação da abundância do NOR25H e análise de componentes

principais, baseados em todos os parâmetros e índices calculados para cada teste (dados detalhados no ANEXO 7).

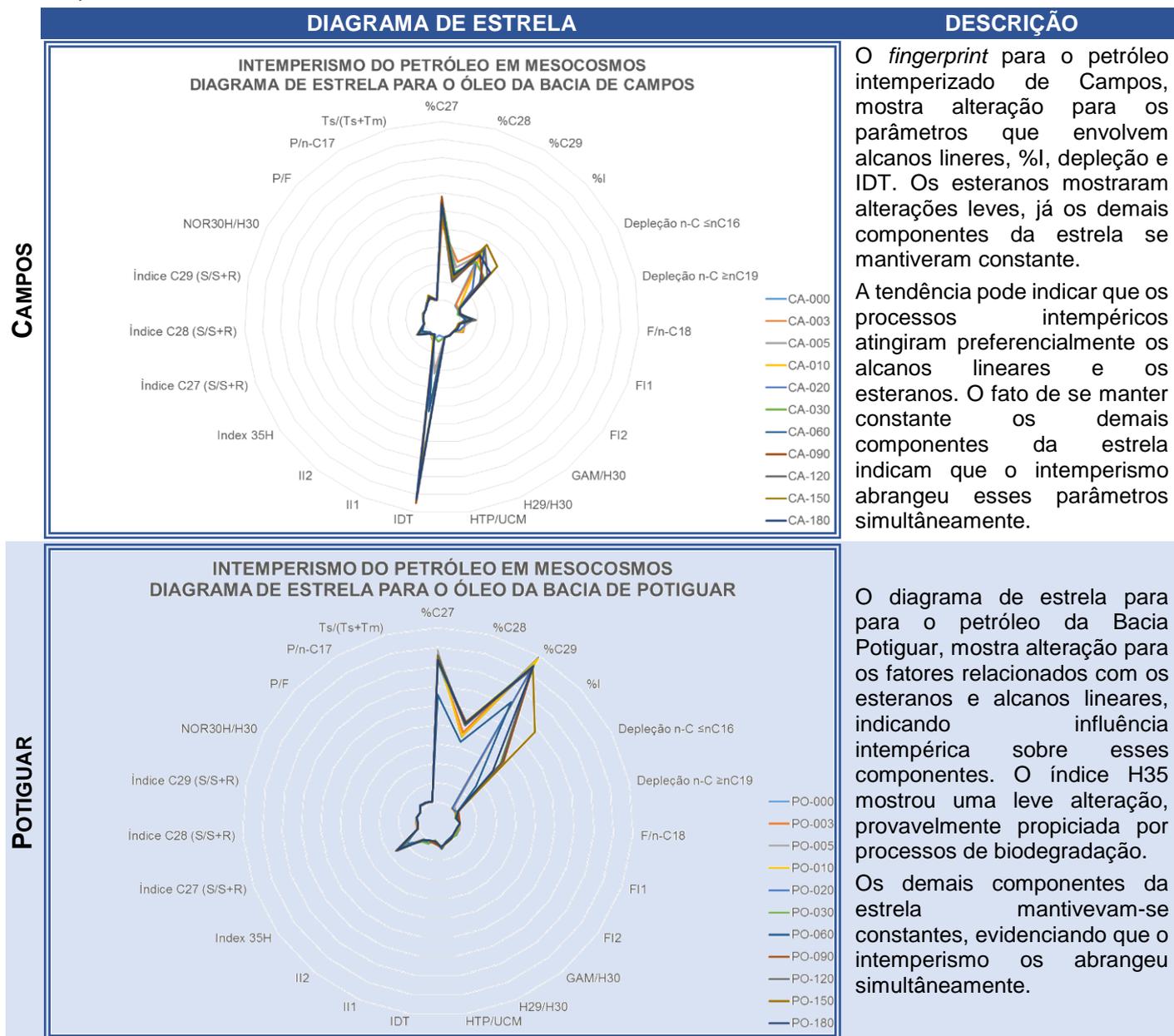
5.6.3.1 Diagramas de estrela para os petróleos intemperizados

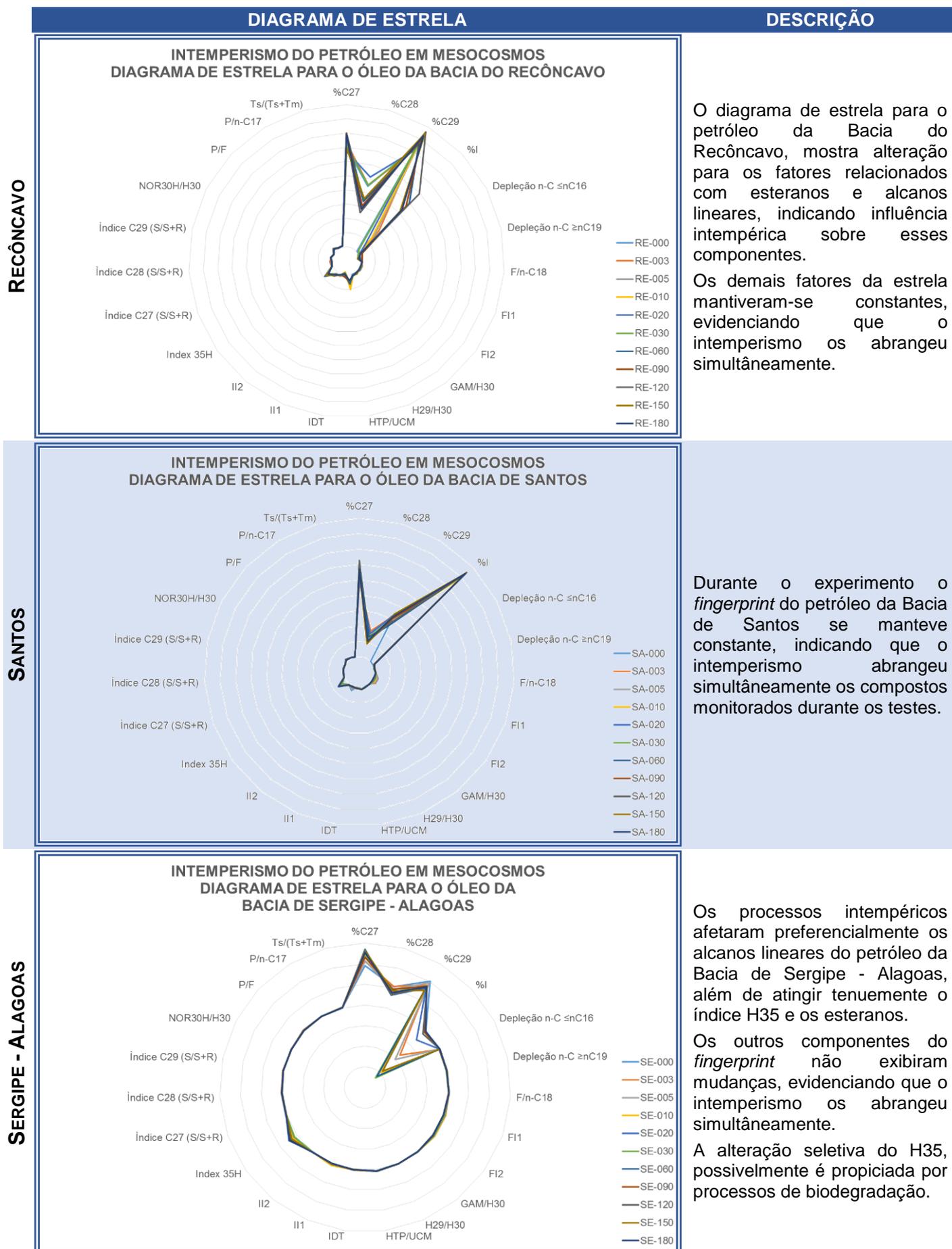
O diagrama de estrela descreve a assinatura geoquímica de uma amostra de petróleo, baseada na abundância das substâncias que o compõem; ou nas relações, parâmetros e índices, que descrevem matematicamente a geoquímica do óleo cru em questão. Cada petróleo mostra seu próprio diagrama de estrela, ou *fingerprint*. Se uma série de amostras apresenta similares diagramas, é indício de que se trata do mesmo petróleo, mas com diferentes níveis de degradação ou maturidade (BAYONA; DOMÍNGUEZ; ALBAIGÉS et al., 2015; RADOVIĆ et al., 2014; CHUANYUAN et al., 2013; MULABAGAL; YIN; HAYWORTH; 2013; WANG et al., 2013; YIM et al., 2011; CHRISTENSEN; TOMASI; 2007; DOUGLAS et al., 2007; STOUT; WANG; 2007; WANG; STOUT; 2007; WANG et al., 2007; SALAS et al., 2006; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BARAKAT et al., 2002, 2001, 1999; BOEHM et al., 1997; WANG; FINGAS; 1995).

Por se tratar de diagramas baseados em parâmetros e índices geoquímicos, poderão exibir alterações tênues no tempo dos experimentos, mas isso é provavelmente indício que os processos intempéricos atingiram concomitantemente os componentes do petróleo.

Na Tabela 22, são apresentados os respectivos *fingerprints* para os petróleos intemperizados das Bacias de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas. Em síntese, os diagramas mostram que a maioria dos fatores para os petróleos estudados, foram atingidos simultaneamente pelos processos intempéricos. Os índices (compostos) com propensão a depleção, ocorreram em ordem decrescente: alcano lineares, fitano, esteranos (%C₂₇, %C₂₈ e %C₂₉), 35H e S/S+R esteranos. As alterações observadas para os índices estereoseletivos 35H e S/S+R esteranos, provavelmente estão associadas com processos de biodegradação, provavelmente como já havia ocorrido no trabalho referenciado por Peters; Walters; Moldowan (2005).

Tabela 22 – Diagramas de estrela, ou *fingerprint*, para o petróleo das Bacias de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo





Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados do ANEXO 7.

5.6.3.2 Abundância do NOR25H nos petróleos intemperizados

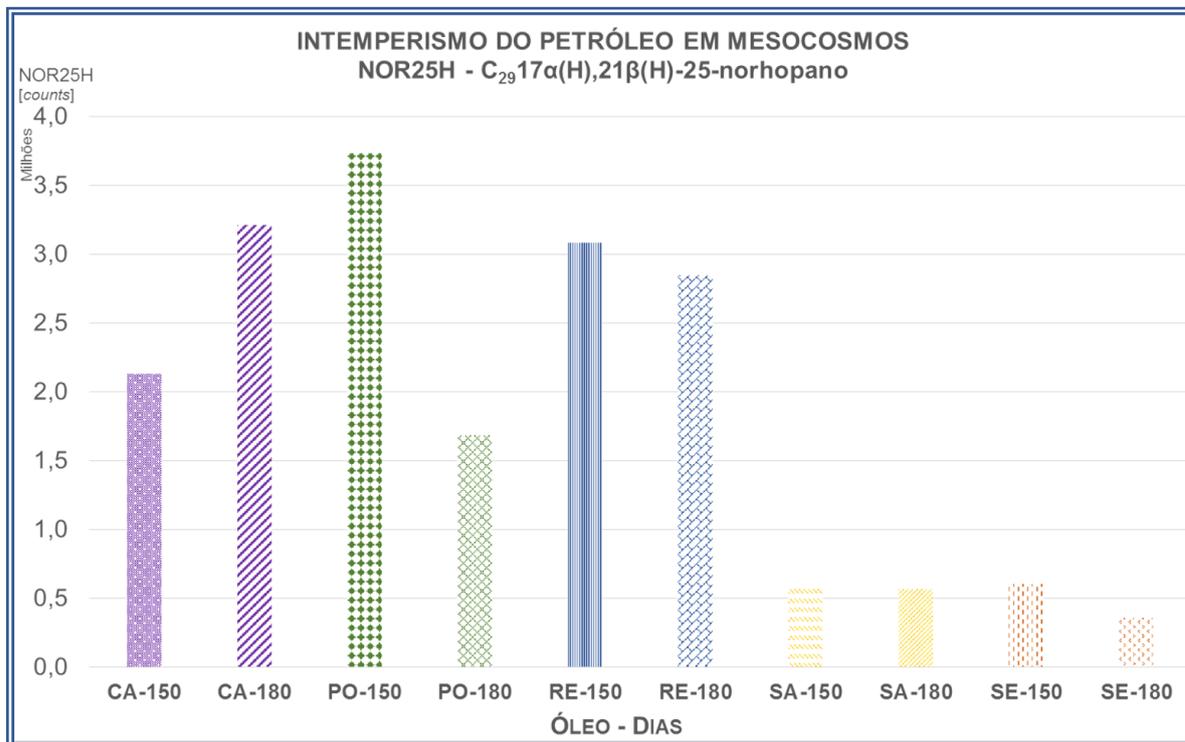
Segundo Peters e colaboradores (2005), petróleos altamente degradados exibem depleção seletiva dos alcanos normais, dos isoprenoides (pristano e fitano) e dos esteranos, além da formação e/ou enriquecimento do 25-norhopano, NOR25H ($C_{29}17\alpha(H),21\beta(H)$ -25-norhopano). O NOR25H é o provável produto da demetilação dos hopanos (em preferência do H30, $C_{30}17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopano).

Outra fonte provável do NOR25H, é derivada do metabolismo microbiano dos precursores biológicos dos hopanos, ou seja, faz parte dos processos de biodegradação desses biomarcadores (BENNETT et al., 2006; PETERS; WALTERS; MOLDOWA N; 2005). Por outro lado, a depleção do NOR25H gera o bisnorhopano homólogo, favorecido por mecanismos de biodegradação (LI et al., 2014; BENNETT et al., 2006; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BOST et al., 2001).

No monitoramento analítico para o NOR25H, durante a fase dos testes de intemperismo do petróleo, esse biomarcador não foi detectado ou esteve abaixo do limite de quantificação, nos tempos 0 a 120 dias. Já nas amostragens dos dias 150 e 180, esse composto foi quantificado, como pode ser acompanhado nos diagramas das Figuras 97 e 98.

Segundo o que está exibido na Figura 97, o NOR25H dos petróleos das Bacias de Campos e Potiguar aumentou sua abundância; já nos óleos crus do Recôncavo e Sergipe – Alagoas, decresceu; enquanto que se manteve constante no petróleo da Bacia de Santos. De acordo com o que foi dito anteriormente, o aumento do NOR25H resulta na depleção do 30H, logo, o decréscimo do NOR25H no tempo 180, implica enriquecimento do seu homólogo trisnorhopano.

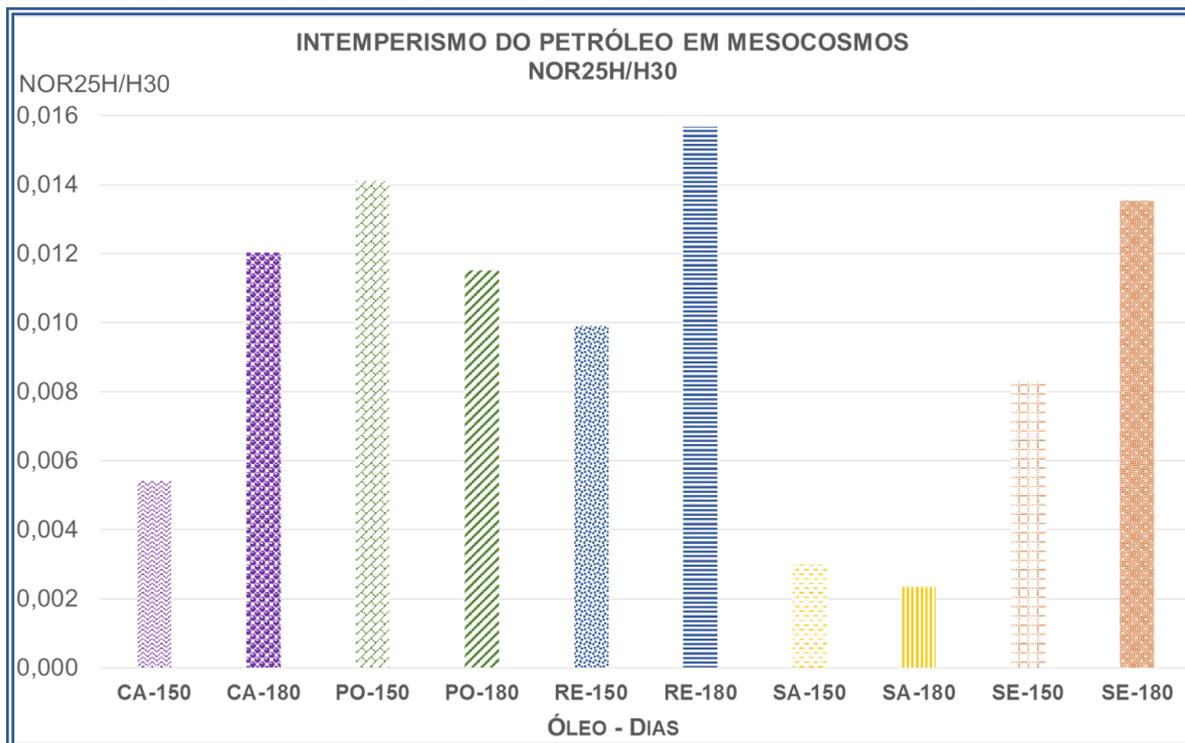
Figura 97 – Abundância molecular do NOR25H, para os petróleos das Bacias de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: a autora (2015). NOR25H: C₂₉17α(H),21β(H)-25-norhopano.

O índice NOR25H/H30 descreve a transformação do hopano para o norhopanos. Na Figura 98, podem ser observados valores baixos (da ordem de décimos de unidade), como indício da redução da taxa de alteração do H30. Tendo como base que o NOR25H enriquece pela ação da biodegradação, e analisando o índice da Figura 98, o intemperismo decrescente para as condições desenhadas na presente pesquisa parece ser o seguinte: SA < PO < CA < SE < RE (LI et al., 2014; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005; BOST et al., 2001).

Figura 98 – Índice NOR25H/H30, para os petróleos das Bacias de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo



Fonte: a autora (2015). NOR25H: C₂₉17α(H),21β(H)-25-norhopano. H30: C₃₀17α(H),21β(H)-hopano.

5.6.3.3 Avaliação integrada dos parâmetros intempéricos dos petróleos, utilizando a Análise de Componentes Principais (“PCA”)

Para avaliar quais foram as variáveis que mais influenciaram na intemperização dos petróleos estudados e também as correlações entre essas variáveis calculadas, foi usada a ferramenta estatística conhecida como análise de componentes principais - PCA (do inglês *Principal Components Analysis*). Essa análise permite representar os dados a partir de combinações lineares, gerando como resultado imagens que mostram a correspondência estatística entre as variáveis, agrupadas em fatores.

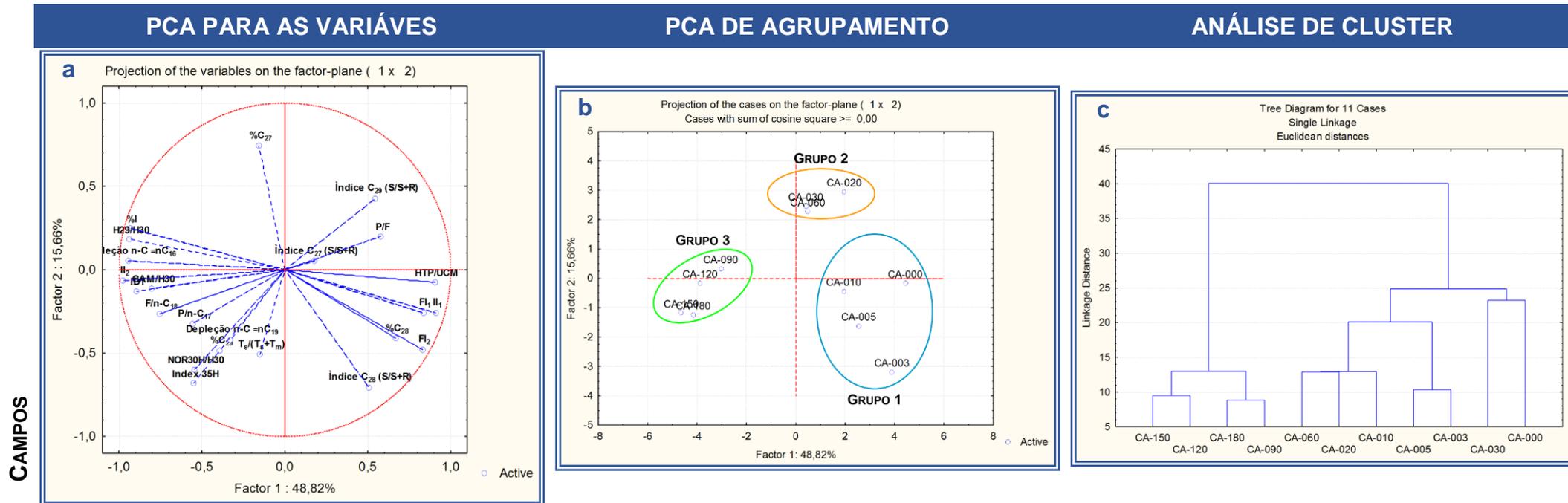
A PCA, efetuada através do programa *Statsoft Statistica 7.0.61.0*, foi feita a partir dos dados detalhados no ANEXO 7, formado um conjunto de 23 variáveis, 11 casos e de 1265 dados de amostras para cada bacia. Neste trabalho, optou-se pela avaliação separada das bacias, pois quando foi aplicada a PCA no conjunto de dados de todas as bacias (23 variáveis x 55 casos), se observou uma correlação significativa (PC1 + PC2 = 63%). Contudo, as relações entre as variáveis e a formação de grupos não possibilitaram uma interpretação geoquímica coerente.

No tratamento estatístico não foi incluído o NOR25H, por se tratar de um biomarcador encontrado somente nas amostragens dos dias 150 e 180. Após a

aplicação da PCA, detalhado na Tabela 23, constatou-se três agrupamentos, em geral, para os petróleos estudados, a saber:

- GRUPO 1: Monitoramentos iniciais (0, 3, 5, 10, 20 30), que incluem processos físico-químicos de intemperismo (Figura 18, seção 3.2). Segundo o observado no comportamento da mancha de petróleo (seção 5.2), predominaram o espalhamento, a dispersão, a evaporação, a emulsificação e a foto-oxidação. Nessa fase dos testes foi observada alta depleção dos n-alcenos (seção 5.5) e alteração da relação HTP/UCM, para cada petróleo;
- GRUPO 2: Amostragem do dia 60, provavelmente relacionado com a ativação da biodegradação (Figura 18, seção 3.2), em concomitância e em continuidade ao intemperismo físico-químico. A partir desse tempo observou-se no interior dos mesocosmos, qualitativamente, indícios da constante presença de microalgas (coloração verde da água); e também, os HTP e os HPA diminuíram suas concentrações na água (seções 5.3.2 e 5.3.3);
- GRUPO 3: Monitoramentos dos dias 90, 120, 150 e 180, onde predominam a biodegradação, a foto-oxidação e a derivatização, sincrônica aos outros processos intempéricos. A partir da amostragem do dia 120 foi observada a presença de *tar ball*, especialmente nas unidades de simulação de Potiguar, Santos e Serguipe-Alagoas.

Tabela 23 – Análise multivariada para os petróleos intemperizados das Bacias de Campos (CA), Potiguar (PO), Recôncavo (RE), Santos (SA) e Sergipe – Alagoas (SE), durante os testes de intemperismo do petróleo



A PCA para as variáveis do petróleo intemperizado da Bacia de Campos (a), mostra que os dois primeiros fatores são responsáveis por aproximadamente 68% de explicação da variância dos dados. O fator 1 está relacionado com os parâmetros que avaliam os n-alcanos e os isoprenoides; por sua vez, o fator 2 é conexo aos índices que medem as tendências dos esteranos, dos hopanos e sua estereoseletividade.

A PCA de agrupamento (b), exibe uma separação em três grupos, a saber: grupo 1, que contém as quatro primeiras amostragens, apresentando alta correlação das variáveis FI, II, HTP/UCM; grupo 2, com os monitoramentos dos dias 20, 30 e 60, com pouca correlação dos índices que descrevem a estereoseletividade, fato que implicou em pouca biodegradação nesse período dos testes; o grupo 3 inclui as últimas quatro amostragens, e correlaciona fortemente as variáveis de depleção dos n-alcanos e degradação seletiva (H35).

A Análise de Cluster (c) exibe dois grupos principais, o primeiro coincide com o grupo 3 da PCA de agrupamentos; por outro lado, o segundo é discriminado em dois subgrupos, que corresponderiam com os grupos 1 e 2 da Figura (b), mas não necessariamente com os mesmos elementos.

O uso da correlação de Pearson (Tabela 36, ANEXO 8) em combinação com os dados paramétricos mostraram uma associação positiva (acima de 0,9) entre o percentual intempérico (%I) e os índices H29/H30 e Il_2 . Correlações semelhantes foram observadas para Depleção n-C $\leq nC_{16}$ com o IDT e Il_2 , o FI_1 com o FI_2 e a relação HTP/UCM com o Il_1 .

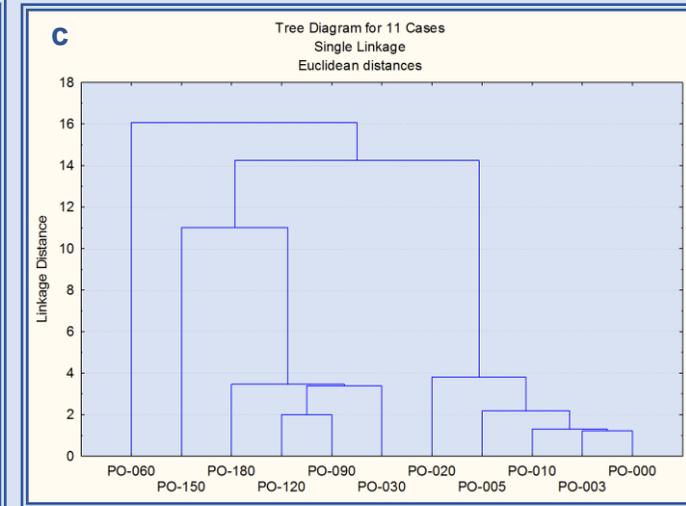
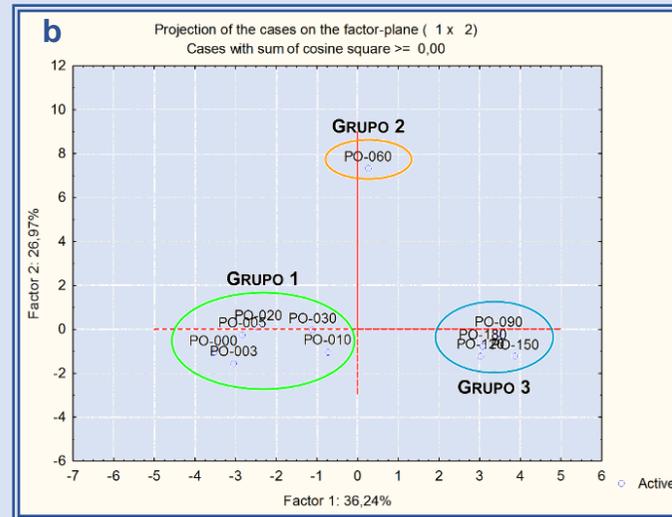
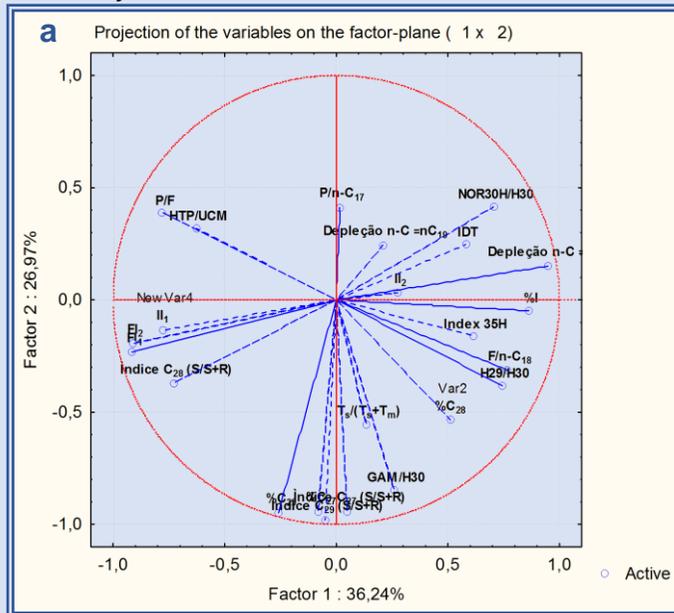
PCA PARA AS VARIÁVES

PCA DE AGRUPAMENTO

ANÁLISE DE CLUSTER

Continuação da Tabela 23

POTIGUAR



A PCA para as variáveis do petróleo intemperizado da Bacia Potiguar (a), mostra que os dois primeiros fatores são responsáveis por aproximadamente 63% da variância dos dados. O fator 1 está relacionado com os índices que medem as tendências dos esteranos, dos hopanos e sua estereoseletividade; por sua vez, o fator 2 é conexo aos n-alcenos e os isoprenoides.

A PCA de agrupamento (b), exhibe separação nítida em três grupos, a saber: grupo 1 que contém as amostragens dos tempos zero a 60, apresentando alta correlação das variáveis FI, II, HTP/UCM; grupo 2, com o monitoramento do dia 60 e baixa correlação dos índices que descrevem a estereoseletividade, fato que implica pouca biodegradação nesse período dos testes; o grupo 3 inclui as últimas quatro amostragens e mostra uma forte correlação entre as variáveis de depleção dos n-alcenos e a degradação seletiva (H35).

A Análise de Cluster (c) exhibe dois grupos principais, o primeiro coincide com o grupo 2 da PCA de agrupamentos; por outro lado, o segundo é discriminado em dois subgrupos, que não necessariamente corresponderiam aos mesmos elementos dos grupos 1 e 3 da Figura (b).

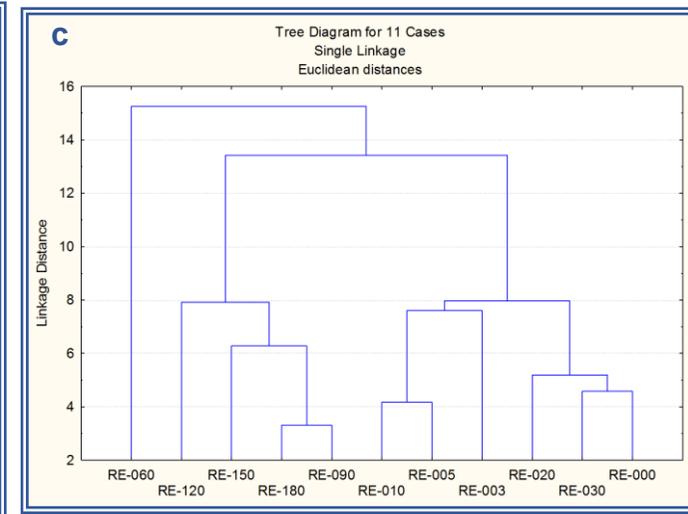
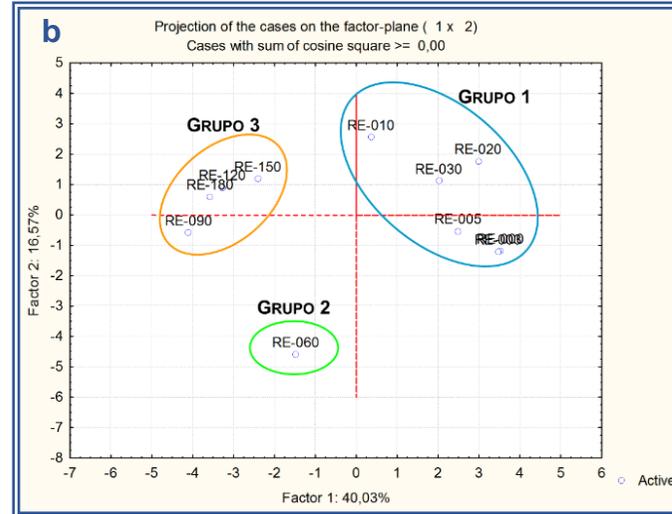
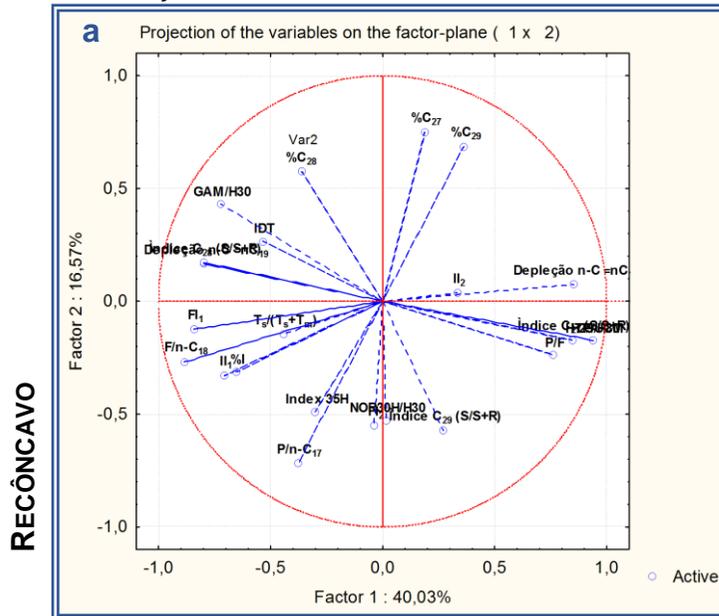
O uso de correlação de Pearson (Tabela 37, ANEXO 8) em combinação com os dados paramétricos mostraram uma correlação positiva (acima de 0,9) entre o $\%C_{27}$ e Índice C_{29} (S/S+R). Correlações semelhantes foram observadas para o $\%C_{29}$ com C_{27} (S/S+R) e C_{29} (S/S+R), para a Depleção n-C $\leq nC_{16}$ com o IDT, para o FI₁ com o Índice C_{28} (S/S+R) e para o FI₂ com o II₁.

PCA PARA AS VARIÁVES

PCA DE AGRUPAMENTO

ANÁLISE DE CLUSTER

Continuação da Tabela 23



A PCA para as variáveis do petróleo intemperizado da Bacia do Recôncavo (a), mostra que os dois primeiros fatores são responsáveis por aproximadamente 57% da variância dos dados. O fator 1 é conexo aos n-alcenos e os isoprenoides; por sua vez, o fator 2 está relacionado com os parâmetros que medem as tendências dos esteranos, dos hopano e sua estereoseletividade.

A PCA de agrupamento (b), exibe união clara de três grupos, a saber: grupo 1 que contém as amostragens dos tempos zero a 60, mostrando alta correlação das variáveis FI, II, HTP/UCM; grupo 2, com os monitoramentos do dia 60 e pouca correlação dos índices que descrevem a estereoseletividade, fato que implica pouca biodegradação nesse período dos testes; o grupo 3 inclui as últimas quatro amostragens, que correlacionam fortemente as variáveis de depleção dos n-alcenos e degradação seletiva (H35).

A Análise de Cluster (c) exibe dois grupos principais, o primeiro coincide com o grupo 2 da PCA de agrupamentos; o segundo é discriminado em dois subgrupos, que correspondem aos mesmos elementos dos grupos 1 e 3 da Figura (b).

O uso da correlação de Pearson (Tabela 38, ANEXO 8) em combinação com os dados paramétricos, mostraram uma correlação positiva (acima de 0,9) entre o %C₂₇ %C₂₉.

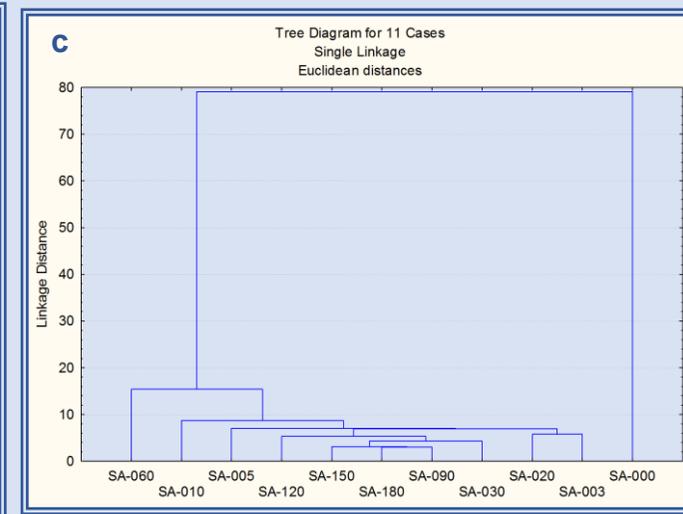
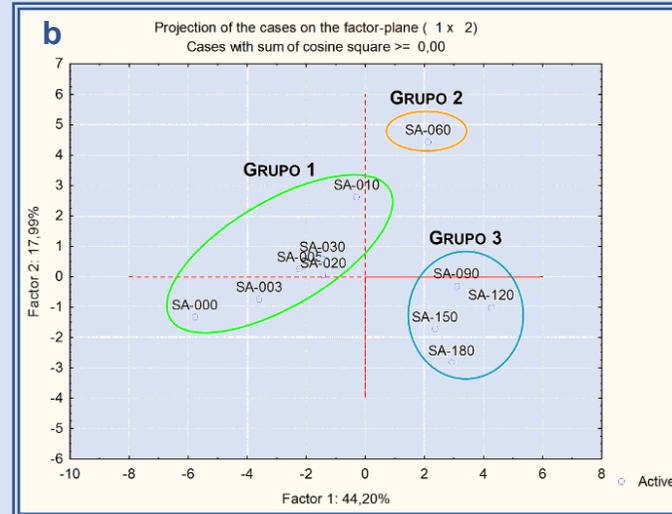
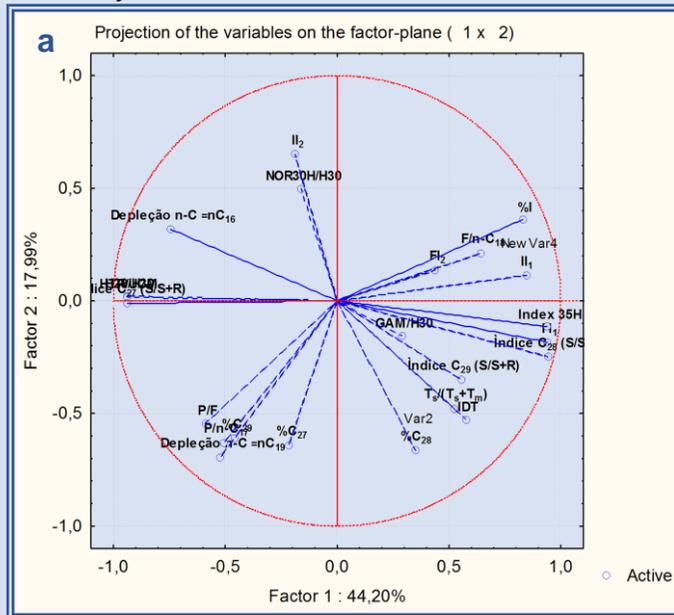
PCA PARA AS VARIÁVES

PCA DE AGRUPAMENTO

ANÁLISE DE CLUSTER

Continuação da Tabela 23

SANTOS



A PCA para as variáveis do petróleo intemperizado da Bacia de Santos (a), mostra que os dois primeiros fatores são responsáveis por aproximadamente 62% da variância dos dados. O fator 1 está relacionado com os índices que medem as tendências dos esteranos, dos hopano e sua estereoseletividade; por sua vez o fator 2 é conexo aos alcanos lineares e os isoprenoides.

A PCA de agrupamento (b), exhibe separação nítida em três grupos, a saber: grupo 1 que contém as amostragens dos tempos zero a 30, apresentando elevada correlação positiva das variáveis FI, II, HTP/UCM; grupo 2, com o monitoramento do dia 60, com baixa correlação dos índices que descrevem a estereoseletividade, fato que indica pouca biodegradação nesse período dos testes; o grupo 3 inclui as últimas quatro amostragens, e correlaciona fortemente as variáveis de depleção dos n-alcanos e degradação seletiva (H35).

A Análise de Cluster (c) exhibe dois grupos principais, que não necessariamente corresponderiam aos mesmos elementos dos grupos 1 e 3 da Figura (b).

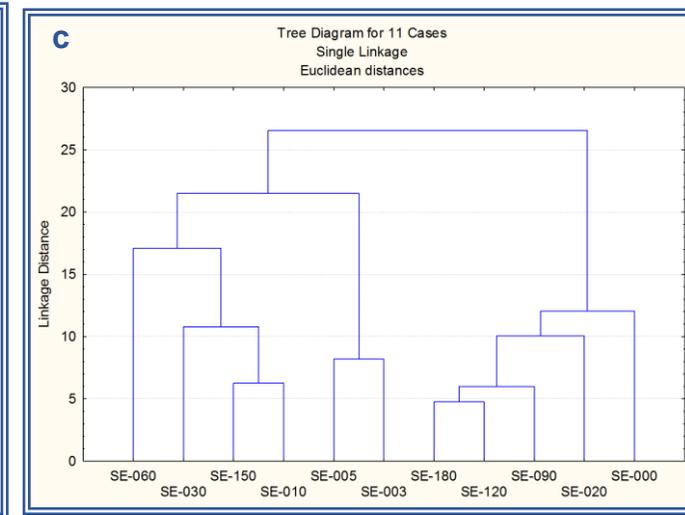
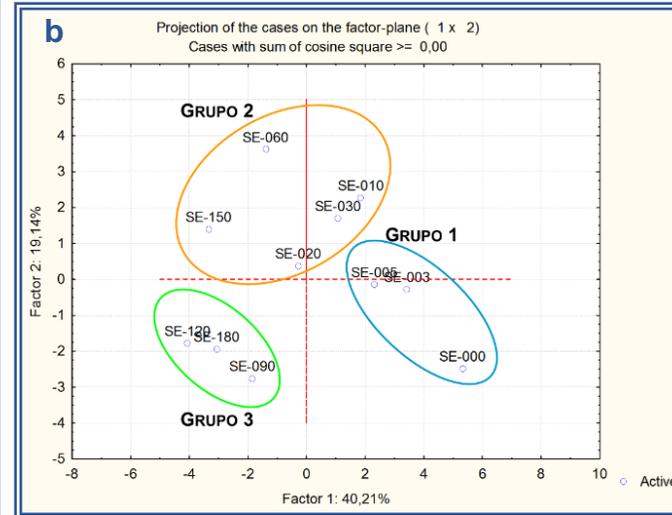
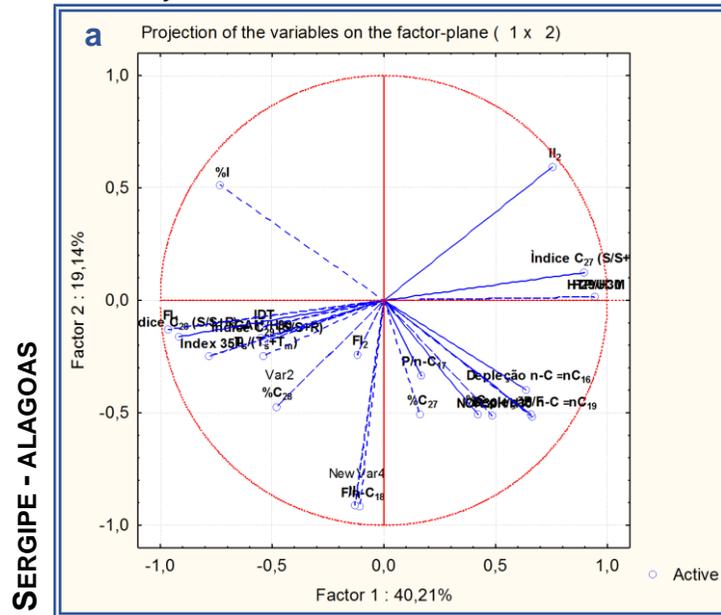
O uso da correlação de Pearson (Tabela 39, ANEXO 8), em combinação com os dados paramétricos, mostrou uma associação positiva (acima de 0,9) entre o %C₂₇ com o %C₂₉. Correlações semelhantes foram observadas para a Depleção n-C \geq nC₁₉ com a relação P/F, para o FI₁ com os índices 35H e o C₂₈ (S/S+R) e para o H29/H30 com relação HTP/UCM e o índice C₂₇ (S/S+R).

PCA PARA AS VARIÁVES

PCA DE AGRUPAMENTO

ANÁLISE DE CLUSTER

Continuação da Tabela 23



A PCA para as variáveis do petróleo intemperizado da Bacia de Sergipe - Alagoas (a), mostra que os dois primeiros fatores são responsáveis por aproximadamente 60% da variância dos dados. O fator 1 está relacionado com os parâmetros que avaliam os índices que medem as tendências dos esteranos, dos hopano e sua estereoseletividade; por sua vez o fator 2 é conexo com os alcanos lineares e os isoprenoides.

A PCA de agrupamento (b), exhibe separação em três grupos, a saber: grupo 1 que contém três primeiras amostragens, descritas pelos índices de depleção dos n-alcanos; grupo 2, com os monitoramentos do dia 10 ao 60 e 0 150, correlacionando fortemente de maneira positiva os índices para o seguimento dos n-alcanos, fato que representa a alta perda dos n-alcanos nesse período dos testes; o grupo 3 que inclui as últimas três amostragens e correlaciona às variáveis de depleção dos n-alcanos e degradação seletiva (H35 e S/S+R)).

A Análise de Cluster (c) exhibe dois grupos principais, que não necessariamente corresponderiam com os mesmos elementos dos grupos 1 e 3 da Figura (b).

O uso da correlação de Pearson (Tabela 40, ANEXO 8), em combinação com os dados paramétricos, mostraram uma correlação positiva (acima de 0,9) entre o %C₂₇ e o %C₂₉. Correlações semelhantes foram observadas para o F/n-C₁₈ com II₁ e para o H29/H30 com HTP/UCM e C₂₇ (S/S+R).

Fonte: a autora (2015), com base nas relações matemáticas do ANEXO 5 e nos dados dos ANEXOS 7 e 8.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os objetivos propostos para o desenvolvimento da presente pesquisa, foram atingidos no que se refere ao monitoramento, análise e interpretação geoquímica dos processos intempéricos, para os petróleos das Bacias de Campos, Potiguar, Recôncavo, Santos e Sergipe – Alagoas. Além disso, foi possível a publicação científica de um artigo de revisão, numa revista internacional.

Durante o tempo dos experimentos de intemperização do petróleo em mesocosmos, observou-se alteração na morfologia da mancha na ordem decrescente Sergipe – Alagoas > Santos > Potiguar > Recôncavo > Campos, fato visual concordante com a geoquímica analítica encontrada para os compostos avaliados.

Observou-se tendência cíclica de diminuição / aumento na abundância dos alcanos lineares, dos HPAs, dos terpanos e dos esteranos, finalizando com o incremento sucessivo a partir da amostragem do dia 90. Esse comportamento parece ter sido influenciado pelos fatores intempéricos implícitos aos mesocosmos desenvolvidos nas unidades de simulação.

A fração de HTP e HPAs transferida para a fase aquosa durante o período dos experimentos foi baixa. Além disso, os compostos individuais exibiram concentrações abaixo do limite de quantificação na maioria das amostragens, indicando pouca influência tóxica dessas substâncias para o mesocosmos desenvolvido no interior das unidades de simulação.

Os índices de depleção (IDT e ID) propostos e testados para avaliar o intemperismo com base na relação Pristano/Fitano e na concentração dos alcanos n-C₈ a n-C₄₀, se correlacionam com outros descritos na literatura, mas que não incluem na sua definição matemática todos esses compostos que foram considerados no cálculo dos IDs.

A degradação e a estereoisomeria dos terpanos e dos esteranos, para cada óleo estudado, é devida, segundo a literatura, principalmente, aos processos intempéricos fotolíticos e de biodegradação.

Apesar de todas as unidades de simulação mostrarem semelhanças nas condições abióticas e bióticas, as características geoquímicas de cada petróleo favoreceram os processos de degradação por quebra fotolítica e biodegradação, para os petróleos de Sergipe – Alagoas, Santos e Potiguar, principalmente. O petróleo do

Recôncavo também exibiu concomitância de todos os processos intempéricos, desde o início dos testes realizados nos experimentos. O petróleo de Campos também mostrou degradação durante os 180 dias da pesquisa. Além disso, esse óleo cru apresentou um período de intemperização maior, comparativamente aos outros petróleos estudados. Esse fato é comprovado pela fisiologia da mancha e pela abundância dos compostos monitorados durante a pesquisa.

Todos os parâmetros usados para avaliar o intemperismo dos petróleos, devem ser usados com prudência e critério analítico e geoquímico, uma vez que eles são sensíveis às abundâncias específicas dos diferentes componentes do petróleo. Assim, para se determinar o nível de degradação ou intemperismo, o melhor é se basear em vários índices, tanto para alcanos lineares, como para terpanos e esteranos, tornando mais confiável o resultado obtido, se eles não apresentarem discordância analítica e geoquímica.

A ordem intempérica observada para os petróleos estudados, com base nas análises e composição foi: Sergipe – Alagoas, Santos > Potiguar > Recôncavo > Campos; mostrando que o óleo da Bacia de Campos apresenta maior recalcitrância.

Observou-se que a normalização da concentração dos alcanos, com base no padrão interno H30, é aplicável a petróleos altamente degradados, e que preferencialmente apresentem elevada concentração de alcanos de alto peso molecular.

Foi detectado o enriquecimento do NOR25H em todos os petróleos, para os monitoramentos dos dias 150 e 180. Além disso, pelo comportamento dos n-alcanos, hopanos e dos esteranos, pode-se concluir que os fatores intempéricos de maior relevância foram a foto-oxidação e a biodegradação, o que parece estar coerente com outros estudos reportados em artigos científicos sobre processos de intemperização ou degradação.

A PCA feita com os dados provenientes dos parâmetros e índices de intemperização mostrou, em geral, três agrupamentos a saber: tempos iniciais ou grupo 1 (0, 3, 5, 10, 20 e 30 dias); grupo 2, correspondente ao monitoramento no tempo de 60 dias; e por fim o grupo 3, contendo os estados mais avançados de degradação (90, 120, 150 e 180 dias). Cada agrupamento foi evidenciado pelas variáveis de maior peso em cada fase dos testes. Assim, os grupos 1 e 2 foram influenciados pelos parâmetros

relacionados com n-alcenos, enquanto que o grupo 3 teve grande influência dos índices que aferem a estereoisomeria dos hopanos e dos esteranos.

Sugere-se a realização de modelagem da evolução do intemperismo, usando-se os dados obtidos durante a presente pesquisa, a fim de permitir um maior entendimento do processo implícito a cada petróleo avaliado.

Recomenda-se ainda que sejam feitas análises isotópicas de carbono no óleo total intemperizado e nas frações SAR, usando-se as amostras obtidas durante a presente pesquisa, a fim de permitir um maior entendimento do processo implícito a cada óleo avaliado.

Aconselha-se também ampliar o tempo dos testes de intemperismo, objetivando maior compreensão do processo implícito a cada petróleo avaliado.

7 REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A.; LIU, Y. Remediation technologies for oil-contaminated sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v.,... n..., p..., 2015. (no prelo)
- ALBERDI, M.; MOLDOWAN, J. M.; PETERS, K. E.; DAHL, J. E. Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela. **Organic Geochemistry**, v. 32, p. 181–191, 2001.
- AL-MAJED, A. A.; ADEBAYO, A. R.; HOSSAIN, E. M. A sustainable approach to controlling oil spills. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 213–227, 2012.
- ANDERSEN, L. E.; MELVILLE, F. JOLLEY D. An assessment of an oil spill in Gladstone, Australia – Impacts on intertidal areas at one month post-spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 57, p. 607–615, 2008.
- ANDERSON, C. J.; HESS, T. A. The effects of oil exposure and weathering on black-needle rush (*Juncus roemerianus*) marshes along the Gulf of Mexico. **Marine Pollution Bulletin**, v.64, p. 2749–2755, 2012.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO E GÁS. GLOSSÁRIO. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=582>. Acesso em: 21 nov. 2011.
- BARAKAT, A. O. Compositional changes of Aromatics Steroid hydrocarbons in Naturally Weathered Oil Residual in the Egyptian Western Desert. **Environment Forensics**, v. 3, p. 219–225, 2002.
- BARAKAT, A. O.; MOSTAFA, A. R.; QIAN, Y.; KENNICUTT, M. C. Application of Petroleum Hydrocarbon Chemical Fingerprinting in Oil Spill Investigations–Gulf of Suez, Egypt. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 7, n. 5–6, p. 229–239, 2002.
- BARAKAT, A. O.; MOSTAFA, A. R.; RULLKÖTTER, J.; HEGAZ, A. R. Application of a Multimolecular Marker Approach to Fingerprint Petroleum Pollution in the Marine Environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 7, p. 535–544, 1999.
- BARAKAT, A. O.; QIANB, Y.; KIMB, M.; KENNICUTT, M. C. Chemical characterization of naturally weathered oil residues in arid terrestrial environment in Al-Alamein, Egypt. **Environment International**, v. 27, p. 291–310, 2001.
- BARBANTI, S. M.; MOLDOWAN, J. M.; WATT, D. S.; KOLACZKOWSKA, E. New triaromatics steroids distinguish Paleozoic from Mesozoic oil. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 409–424, 2011.
- BARBOSA, G. C. L.; MAURO, E. di; ANTUNES, V.; MANGRICH, A. S. Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 84, p. 105–112, 2003.
- BAYONA, J. M.; DOMÍNGUEZ, C.; ALBAIGÉS, J. Analytical developments for oil spill fingerprinting. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 5, p. 26-34, 2015. DOI: <http://dx.DOI.org/DOI:10.1016/j.teac.2015.01.004>.
- BEJARANO, A. C.; MICHEL, J. Large-scale risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in shoreline sediments from Saudi Arabia: Environmental legacy after twelve years of the Gulf war oil spill. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 1561–1569, 2010.
- BENCE, A. E.; PAGE, D. S.; BOEHM, P. D. Advances in Forensic Techniques for Petroleum Hydrocarbons: The Exxon Valdez Experience. **Oil Spill Environmental Forensics**, p. 449–487, 2007.
- BENNETT, B.; FUSTIC, M.; FARRIMOND, P; HUANG, H.; LARTER, S. R. 25-Norhopanes: Formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 787–797, 2006.
- BEŠKOSKI, V. P.; GOJGIĆ-CVIJOVIĆ, G.; MILIĆ, J.; ILIĆ, M.; MILETIĆ, S.; ŠOLEVIĆ, T.; VRVIC, M. M. Ex situ bioremediation of a soil contaminated by mazut (heavy residual fuel oil) – A field experiment. **Chemosphere**, v. 83, p. 34–40, 2011.
- BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. (Eds.). **Bacias sedimentares paleozóicas e meso-cenozóicas interiores geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil**. Brasília: CPRM, 2003. In: GABAGLIA, G.P.R., Milani, E.J. (coords.). Origem e evolução de bacias sedimentares. PETROBRAS, Rio de Janeiro.

- BOEHM, P. D.; DOUGLAS, G.; BURNS, S. W. A.; MANKIEWICZ, P. J.; PAGE, D. S.; BENCE, A. E. Application of Petroleum Hydrocarbon Chemical Fingerprinting and Allocation Techniques after the Exxon Valdez Oil Spill. Review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 8, p. 599-613, 1997.
- BOLETIM DE GEOCIÊNCIAS. Rio de Janeiro: Petrobrás, v. 15, n. 2, maio/nov. 2007. <http://vdpf.Petrobras.com.br/vdpf/todasEdicoes.do>. Acesso em: 21 out. 2015.
- BOST, F. D.; FRONTERA-SUAU, R.; MCDONALD, T. J.; PETERS, K. E.; MORRIS, P. J. Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 32, p. 105-14, 2001.
- BOWDEN, S. A.; FARRIMOND, P.; S.; COLIN, E.; LOVE, G. D. Compositional differences in biomarker constituents of the hydrocarbon, resin, asphaltene and kerogen fractions: An example from the Jet Rock (Yorkshire, UK). **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 379-383, 2006.
- BRADDOCK, J. F.; LINDSTROM, J. E.; PRINCE, R. C. Weathering of a subarctic oil spill over 25 years: the Caribou-Poker Creeks Research Watershed experiment. **Cold Regions Science and Technology**, v. 36, p. 11 - 23, 2003.
- BRANDVIK, P. J.; FAKSNESS, L.-G. Weathering processes in Arctic oil spills: Meso-scale experiments with different ice conditions. **Cold Regions Science and Technology**, v. 55, p. 160-166, 2009.
- BRAVO-LINARES, C.; OVANDO-FUENTEALBA, L.; MUDGE, S. M.; LOYOLA-SEPULVEDA, R. Application of response surface methodology to oil spill remediation. **Fuel**, v. 103, p. 876-883, 2013.
- BRITO, E. M. S.; DURAN, R.; GUYONEAUD, R.; GOÑI-URRIZA, M.; OTEYZA, T. G. de; CRAPEZ, M. A.C.; ALELUIA, I.; WASSERMAN, J. C. A. A case study of in situ oil contamination in a mangrove swamp (Rio De Janeiro, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 418-423, 2009.
- BRITTO, T. de A. F. **Avaliação do tempo de residência de derrames de óleo no mar, através do monitoramento de parâmetros geoquímicos**: experimentos laboratoriais. 2008. 199 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Reservatório e de Exploração de Petróleo) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, 2008.
- BROWSE INCIDENT ARCHIVE. **NOAA**. <http://www.incidentnews.gov/browse/incidents/by-date>. Acesso em: 23 nov. 2011.
- BURNS, K. A.; CODI, S.; DUKE, N. C. Gladstone, Australia Field Studies: Weathering and Degradation of Hydrocarbons in Oiled Mangrove and Salt Marsh Sediments with and without the Application of Experimental Bioremediation Protocol. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, n. 7-12, p. 392-402, 2000.
- BURNS, K. A.; CODI, S.; PRATT, C.; DUKE, N. C. Weathering of hydrocarbons in mangrove sediments: testing the effects of using dispersants to treat oil spills. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1273-1286, 1999.
- CAI, M.; YAO, J.; YANG, H.; WANG, R.; MASAKORALA, K. Aerobic biodegradation process of petroleum and pathway of main compounds in water flooding well of Dagang oil field. **Bioresource Technology**, DOI: <http://dx.DOI.org/10.1016/j.biortech.2013.06.082>, 2013.
- CETMAR – CENTRO TECNOLÓGICO DEL MAR. **Catástrofes y accidentes**. Disponível em: www.cetmar.org/documentacion/mareas_negras_catastrofes.htm. Acesso em: 21 nov. 2011.
- CHANG, H. K.; ASSINE, M. L.; CORRÊA, F. S.; TINEN, J. S.; VIDAL, A. C.; KOIKE, L. Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 2 (suplemento), p. 29-46, 2008.
- CHEN, J.; ZHANG, H.; HUANG, H.; LI, X.; SHI, S.; LIU, F.; CHEN, L. Impact of anaerobic biodegradation on alkylphenanthrenes in crude oil. **Organic Geochemistry**, 2013, DOI: <http://dx.DOI.org/10.1016/j.orggeochem.2013.05.003>.
- CHRISTENSEN, J. H.; TOMASI, G. A Multivariate Approach to Oil Hydrocarbon Fingerprinting and Spill Source Identification. **Oil Spill Environmental Forensics**, Cap. 9; P. 296-326. 2007.
- CHRISTENSEN, J. H.; TOMASI, G. Practical aspects of chemometrics for oil spill fingerprinting – Review. **Journal of Chromatography**, v. 1169, p. 1-22, 2007.
- CHUANYUAN, W.; BING, C.; BAIYU, Z.; SHIJIE, H.; MINGMING, Z. Fingerprint and weathering characteristics of crude oils after Dalian oil spill, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 71, p. 64-68, 2013.

- D'AURIA, M.; EMANUELE, L.; RACIOPPI, R.; VELLUZZI, V. Photochemical degradation of crude oil: Comparison between direct irradiation, photocatalysis, and photocatalysis on zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 32–38, 2009.
- DAWSON, K. S.; SCHAPERDOTH, I.; FREEMAN, K. H.; MACALADY, J. L. Anaerobic biodegradation of the isoprenoid biomarkers pristane and phytane. **Organic Geochemistry**, v. 65, p. 118–126, 2013.
- DOUGLAS, G. S.; EMSBO–MATTINGLY, S. D.; STOUT, S. A.; UHLER, A. D.; MCCARTHY, K. J. Chemical fingerprinting methods. **Introduction to Environmental Forensics**, cap. 9, 2007.
- DOUGLAS, G. S.; OWENS, E. H.; HARDENSTINE, J.; PRINCE, R. C. The Ossa II Pipeline Oil Spill: the Character and Weathering of the Spilled Oil. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 7, n. 3–4, p. 135–148, 2002.
- DZOU, L. I. P.; HUGHES, W. B. Geochemistry of oils and condensates, K Field, offshore Taiwan: a case study in migration fractionation. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 4, p. 437 – 462, 1993.
- ELORDUI–ZAPATARIETXE, S.; ROSELL–MELÉ, A.; MORALEDA, N.; TOLOSA, I.; ALBAIGÉS, J. Phase distribution of hydrocarbons in the water column after a pelagic deep ocean oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 1667–1673, 2010.
- ESLER, D.; BALLACHEY, B. E.; TRUST., K. A.; IVERSON, S. A.; REED, J. A.; MILES, A. K.; HENDERSON, J. D.; WOODIN, B. R.; STEGEMAN, J. J.; MCADIE, M.; MULCAHY, D. M.; WILSON, B. W. Cytochrome P4501A biomarker indication of the timeline of chronic exposure of Barrow's goldeneyes to residual Exxon Valdez oil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 609–614, 2011.
- EZRA, S.; FEINSTEIN, S.; PELLY, I.; BAUMAN, D.; MILOSLAVSKY, I. Weathering of fuel oil spill on the east Mediterranean coast, Ashdod, Israel. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 1733–1741, 2011.
- FAKSNESS, L.-G.; BRANDVIK, P. J. Distribution of water soluble components from Arctic marine oil spills — A combined laboratory and field study. **Cold Regions Science and Technology**, v. 54, p. 97–105, 2008.
- FAKSNESS, L.-G.; BRANDVIK, P. J.; DAAE, R. L.; LEIRVIK, F.; BØRSETH, J. F. Large–scale oil–in–ice experiment in the Barents Sea: Monitoring of oil in water and MetOcean interactions. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 976–984, 2011.
- FARIAS, C. O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A. de L. R.; SCOFIELD, A. de L. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 289–307, 2008.
- FERNÁNDEZ–VARELA, R.; ANDRADE, J. M.; MUNIATEGUI, S.; PRADA, D.; RAMÍREZ–VILLALOBOS, F. Identification of fuel samples from the Prestige wreckage by pattern recognition methods. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, p. 335–347, 2008.
- FERNÁNDEZ–VARELA, R.; ANDRADE, J. M.; MUNIATEGUIA, S.; PRADA, D.; RAMÍREZ–VILLALOBOS, F. The comparison of two heavy fuel oils in composition and weathering pattern, based on IR, GC–FID and GC–MS analyses: Application to the Prestige wreckage. **Water Research**, v. 43, p. 1015–1026, 2009.
- FERNÁNDEZ–VARELA, R.; GÓMEZ–CARRACEDO, M. P.; BALLABIO, D.; ANDRADE, J. M. The use of diagnostic ratios, biomarkers and 3–way Kohonen neural networks to monitor the temporal evolution of oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v.89, n. 1–2, p. 313–320, 2015.
- FIGUEIREDO, A.M.F. 1985. **Geologia das bacias brasileiras**. In: VIRO, E.J. (ed.). Avaliação de Formação no Brasil. Schlumberger, Rio de Janeiro, 1:1–38.
- FINGAS, M. F. A literature review of the physics and predictive modelling of oil spill evaporation – Review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 42, p. 157–175, 1995.
- FINGAS, M. Introduction to Oil Chemical Analysis. **Oil spill science and technology**. Burlington, USA: Elsevier Inc. 2011, Chapter 5.
- FINGAS, M. **Oil spill Science and technology. Prevention, Response and Cleanup**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2011, 1156 p.
- FINGAS, M. The evaporation of oil spills: prediction of equations using distillation data. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 3, n. 4, p. 191–192, 1996.

- FONSECA, S. A. R. **Análise de estratégias de contingência ao derramamento de óleo: Estudo de caso do Campo de Golfinho, Espírito Santo – Brasil**. 2009. 99 f. Monografia: (Graduação em Oceanografia do Departamento de Oceanografia e Ecologia). Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Humanas e Naturais. Departamento de Oceanografia e Ecologia. Vitória. 2009.
- GALLEGO, J. R.; SIERRA, C.; VILLA, R.; PELÁEZ A. L.; SÁNCHEZ J. Weathering processes only partially limit the potential for bioremediation of hydrocarbon-contaminated soils. **Organic Geochemistry**, v. 4, p. 896–900, 2010.
- HACKLEY, P. C.; RYDER, R. T.; TRIPPI, M. H.; ALIM, H. Thermal maturity of northern Appalachian Basin Devonian shales: Insights from sterane and terpane biomarkers. **Fuel**, v. 106, p. 455–462, 2013.
- HARAYAMA, S.; KISHIRA, H.; KASAI, Y.; SHUTSUBO, K. Petroleum Biodegradation in Marine Environments. **Journal Molecular Microbiological Biotechnology** v. 1, p. 63–70, 1999.
- HO, S. J.; WANG, C. Y.; LUO, Y. M. GC–MS analysis of two types of mixed oils, a comparison of composition and weathering patterns. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, n. 1–2, p. 271–278, 2015.
- HO, S.; WANG, C.; LI, Y. Effect of long-term weathering in mixtures with different mixing ratios of oils from two oil fields. **Aquatic Procedia**, v. 3, p. 203 – 208, 2015.
- ISLAM, A.; CHO, Y.; YIM U. H.; SHIM, W. J.; KIM, Y.; KIM, H. S. The comparison of naturally weathered oil and artificially photo-degraded oil at the molecular level by a combination of SARA fractionation and FT-ICR MS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263 p. 404–411, 2013.
- IOPF. **Fate of marine oil spill**. Cidade: London, IOPF, 2014. (Technical information paper, 2). Disponível em: <http://www.iopf.com/knowledge-resources/documents-guides/document/tip-2-fate-of-marine-oil-spills/> Acesso em: 21 out. 2015.
- IOPF. International Tanker Owners Pollution Federation Limited. Acesso em: 10 mar. 2014.
- JOO, C.; SHIM, W. J.; KIM, G. B.; HA, S. Y.; KIM, M.; AN, J. G.; KIM, E.; KIM, B.; JUNG, S. W.; KIM, Y.-O.; YIM, U. H. Mesocosm study on weathering characteristics of Iranian Heavy crude oil with and without dispersants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 37–46 p. 248–249, 2013.
- JUDY, C. R.; GRAHAM, S. A.; LIN, Q.; HOU, A.; MENDELSSOHN, I. A. Impacts of Macondo oil from Deepwater Horizon spill on the growth response of the common reed *Phragmites australis*: A mesocosm study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, p. 69–76, 2014.
- KANJILAL, B. Enhanced Marine Oil Spill Response Regime for Southern British Columbia, Canada. **Aquatic Procedia**, v. 3, p. 74–84, 2015.
- KAPLAN, I.R., GALPERIN, Y., LU, S.-T.; LEE, R.-P. Forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5–6, 1997.
- LARTER, S.; WILHELMS, A.; HEAD, I.; KOOPMANS, M.; APLIN, A.; PRIMIO, R. di; ZWACH, C.; ERDMANN, M.; TELNAES, N. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface—part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 601–613, 2003.
- LI, N.; HUANG, H.; JIANG, W.; WU, T.; SUN J. Biodegradation of 25-norhopanes in a Liaohe Basin (NE China) oil reservoir. **Organic Geochemistry**, v..., p..., 2014. (no prelo). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.10.007>.
- LI, Y.; XIONG Y. Identification and quantification of mixed sources of oil spills based on distributions and isotope profiles of long-chain n-alkanes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 1868–1873, 2009.
- LIU, X.; MA, Q.; YANG, X. Study on Consistency of Diagnostic Ratios of Different Oils. **Aquatic Procedia**, v. 3, p. 231–237, 2015.
- LÓPEZ, L. Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junin area) using different biodegradation scales. **Organic Geochemistry**, 2013, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.10.014>.
- LUBISCO, N. M. L.; VIEIRA, S. C.; SANTANA, I. V. **Manual de estilo acadêmico monografias, dissertações e teses**. 4 ed. revista e ampliada. Salvador: EDUFBA, 2008. 145 p.

- MÁRQUEZ, T. de M. Monitoramento do processo de atenuação natural de solo franco-argiloso contaminado com óleo diesel puro. In: SEMINARIO PIBIC/CETEM, 19, 2011, Salvador. **Anais....** Salvador, 2011.
- MARYNOWSKI, L.; KURKIEWICZ, S.; RAKOCIŃSKI, M.; SIMONEIT, B. R. T. Effects of weathering on organic matter: I. Changes in molecular composition of extractable organic compounds caused by paleoweathering of a Lower Carboniferous (Tournaisian) marine black shale. **Chemical Geology**, v., 285, p. 144–156, 2011.
- MARYNOWSKI, L.; SZEŁĘG, E.; JĘDRYSEK, M. O.; SIMONEIT, B. R. T. Effects of weathering on organic matter Part II: Fossil wood weathering and implications for organic geochemical and petrographic studies. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 1076–1088, 2011.
- MASTERTON, W. D.; DZOU, L. I. P.; HOLBA, A. G.; FINCANNON, A. N.; ELLIS, L. Evidence for biodegradation and evaporative fractionation in West Sak, Kuparuk and Prudhoe Bay fields areas, North Slope, Alaska. **Organic Geochemistry**, v. 32, p. 411 – 441, 2001.
- McINTYRE, C. P.; HAVER, P. M.; FERGUSON, S.; WRESSNIG, A. M.; SNAPE, I.; GEORGE, S. C. Determining the extent of weathering of spilled fuel in contaminated soil using the diastereomers of pristane and phytane. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 2131–2134, 2007.
- MENICONI, M. de F. G.; BARBANTI, S. M. Case Study: Evaluation of Hydrocarbon Sources in Guanabara Bay, Brazil. **Oil Spill Environmental Forensics**, cap. 17; p. 505–536, 2007.
- MILLS, M. A.; BONNER, J. S.; PAGE, C. A.; AUTENRIETH, R. L. Evaluation of bioremediation strategies of a controlled oil release in a wetland. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49 p. 425–435, 2004.
- MOHAJERI, L.; AZIZ, H. A.; ISA, M. H.; ZAHED, M. A. A statistical experiment design approach for optimizing biodegradation of weathered crude oil in coastal sediments. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 893–900, 2010.
- MOREIRA, Í. T. A. **Investigação dos possíveis impactos ecológicos do petróleo sobre as comunidades biológicas estuarinas na Baía de Todos os Santos e no Sul da Bahia: OSA como uma ferramenta norteadora.** 2014. 222 f. Tese: (Pós-Graduação em Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos). Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.
- MOREIRA, J. L. P.; MADEIRA, C. V.; GIL, J. A.; MACHADO, M. A. P. Bacia de Santos. Boletim de Geociências. **Petrobras**. 2007. Rio de Janeiro, V. 15, n. 2, p. 531–549, maio/nov.
- MOURA, T. da S.; SANTOS, R. da S. dos; RIZZO, C. de L. Simulação de um Processo de Atenuação Natural de Solo Contaminado por Petróleo. Sociedade Brasileira de Química (SBQ), **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2006.
- MULABAGAL, V.; YIN, F.; JOHN, G.F.; HAYWORTH, J.S.; CLEMENT, T.P. Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill samples collected from Alabama shoreline. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, p. 147–154, 2013.
- N. 6 Fuel Oil (Bunker C) Spills. National Ocean Service, National Oceanic and Atmospheric Administration – **NOAA**. 2006.
- NAZIR, A.; FAZEELAT, T. Petroleum geochemistry of Lower Indus Basin, Pakistan: I. Geochemical interpretation and origin of crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 122, p.173–179, 2014.
- NEFF, J. M., OSTAZESKI, S. A.; STEJSKAL, I. The weathering properties of four unique crude oils from Australia. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 3, N. 4, p. 203–205, 1996.
- NETO, O. da C. P.; SOARES, U. M. J.; SILVA, G. F.; ROESNER, E. H.; FLORENCIO, C. P.; SOUZA, C. A. V. Bacia Potiguar. Boletim de Geociências. **Petrobras**. 2007. Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 357–369, maio/nov.
- NETO, O. P. de A. C.; LIMA, W. S.; CRUZ, F. E. G. Bacia de Sergipe–Alagoas. Boletim de Geociências. **Petrobras**. 2007. Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 405–415, maio/nov.
- NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; A.; DIAS, E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e

seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, N. 6, p. 765–773, 2000.

NIKOLOPOULOU, M.; EICKENBUSCH P.; PASADAKIS N.; VENIERI D.; KALOGERAKIS N. Microcosm evaluation of autochthonous bioaugmentation to combat marine oil spills. **New Biotechnology**, v...., n...., p...., 2013, (no prelo).

NOAA. National Ocean Service. Acesso em: 10 mar. 2014.

NORDVIK, A. B. The Technology Windows—of—Opportunity for Marine Oil Spill Response as Related to Oil Weathering and Operations. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 2, n. 1, p. 17–46, 1995.

NYTOFT, H. P.; BOJESEN—KOEFOED, J. A. 17 α ,21 α (H)—hopanes: natural and synthetic. **Organic Geochemistry**, v. 32, p. 841–856, 2001.

OUDOT, J.; MERLINB, F. X.; PINVIDIC, P. Weathering Rates of Oil Components in a Bioremediation Experiment in Estuarine Sediments. **Marine Environmental Research**, v. 45, n. 2, p. 113–125, 1998.

OWENS, E. H.; TAYLOR, E.; PARKER—Hall H. A. Spill Site Investigation in Environmental Forensic Investigations. **Oil Spill Environmental Forensic**, cap. 2; p. 55–72, 2007.

PAYNE, J. R.; PHILLIPS, C. R. Photochemistry of petroleum in water Photooxidation causes changes in oil and enhances dissolution of oxidized products. **Environ. Sci. Technol**, v. 19, n. 7, 1985.

PEACOCK, E. E.; HAMPSON, G. R.; NELSON, R. K.; XU, L.; FRYSINGER, G. S.; GAINES, R. B.; FARRINGTON, J. W.; TRIPP, B. W.; REDDY C. M. The 1974 spill of the Bouchard 65 oil barge: Petroleum hydrocarbons persist in Winsor Cove salt marsh sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, p. 214–225, 2007.

PETERS, K. E. Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 497–507, 2000.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. **Organic Geochemistry**, v. 17, n. 1, p. 47–51, 1991.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history. Edição 2. New York: **Cambridge University Press**. 2005, Volume 1 e 2.

PHILP, R. P.; ALLEN, J.; KUDER, T. The use of de isotopic composition of individual compounds for correlating spelled oils and refined products in the environmental with suspected sources. **Environmental Forensics**, v. 3, p. 341–348, 2002.

PHILP, R. P.; ALLEN, J.; KUDER, T. The use of the isotopic composition of individual compounds for correlating spilled oils and refined products in the environment with suspected sources. **Environmental Forensics**, v. 3, p. 341–384, 2002.

PONTES, J.; MUCHA, A. P.; SANTOS, H.; REIS, I.; BORDALO, A.; BASTO, M. C.; BERNABEU, A.; ALMEIDA, C. M. R. Potential of bioremediation for buried oil removal in beaches after an oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 76, p. 258–265, 2013.

PRICE, D. G. Weathering and weathering processes. **Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology**, v.28, p. 243–252, 1995, DOI: 10.1144/GSL.QJEGH.1995.028.P3.03.

PRINCE, R. C.; CLARK, J. R. Bioremediation of marine oil spills. **Studies in Surface Science and Catalysis**. R. Vazquez—Duhalt and R. Quintero—Ramirez (Editors), 2004, chapter 18, p. 495–512.

PRINCE, R. C.; ELMENDORF, D. L.; LUTE, J. R. HSU, C. S.; HAITH, C. E.; SENIUS, J. D.; DECHERT, G. J.; DOUGLAS, G. S.; BUTIERS, E. L. 17 α (H),21 β (H)—Hopane as a Conserved Internal Marker for Estimating the Biodegradation of Crude Oil. **Environment. Science Technology**, v. 28, p. 142–145, 1994.

PRINCE, R. C.; GARRETT, R. M.; BARE, R. E.; GROSSMAN, M. J.; TOWNSEND, T.; SUFLITA, J. M.; LEE, K.; OWENS, E. H.; SERGY, G. A.; BRADDOCK, J. F.; LINDSTROM, J. E.; LESSARD, R. R. The Roles of Photooxidation and Biodegradation in Long—term Weathering of Crude and Heavy Fuel Oils. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, N. 2, p. 145–156, 2003.

- RADOVIĆ, J. R.; AEPPLI, C.; NELSON, R. K.; JIMENEZ, N.; REDDY, C. M.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Assessment of photochemical processes in marine oil spill fingerprinting. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, p. 268–277, 2014.
- RADOVIĆ, J. R.; RIAL, D.; LYONS, B. P.; HARMAN, C.; VIÑAS, L.; BEIRAS, R.; READMAN, J. W.; THOMAS, K. V.; BAYONA, J. M. Post-incident monitoring to evaluate environmental damage from shipping incidents: Chemical and biological assessments. **Journal of Environmental Management**, v. 109, p. 136–153, 2012.
- RAY, P. Z.; TARR, M. A. Formation of organic triplets from solar irradiation of petroleum. **Marine Chemistry**, v. 168 p. 135–139, 2015.
- REKADWAD, B. N.; KHOBRAGADE, C. N. A case study on effects of oil spills and tar-ball pollution on beaches of Goa (India). **Marine Pollution Bulletin**, v...., n...., p...., 2015, (no prelo).
- REVILL, A. T.; SNAPE, I.; LUCIEER, A.; GUILLE, D. Constraints on transport and weathering of petroleum contamination at Casey Station, Antarctica. **Cold Regions Science and Technology**, v. 48, p. 154–167, 2007.
- REYES, C. Y.; MOREIRA, Í. T. A.; OLIVEIRA, D. A. F.; MEDEIROS, N. C.; ALMEIDA, M.; WANDEGA, F.; SOARES, S. A. R.; OLIVEIRA, O. M. C. D. Weathering of Petroleum Biomarkers: Review in Tropical Marine Environment Impacts. **Open Access Library Journal**, 2014, DOI: <http://dx.DOI.org/10.4236/oalib.1101004>.
- REYES, C. Y.; TRIGÜIS, J. A.; CERQUEIRA, J. R.; MEDEIROS, N. C.; MACIEL, I. C.; OLIVEIRA, O. M. C. Geochemistry of petroleum: asphaltenes as a source of geochemistry information. **Cadernos de Geociências**, v. 1 – 2, p. 84 – 101, 2015.
- RIAL, D.; RADOVIĆ, J. R.; BAYONA, J. M.; MACRAE, K. H.; THOMAS, K. V.; BEIRAS, R. Effects of simulated weathering on the toxicity of selected crude oils and their components to sea urchin embryos. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 67– 73, 2013.
- RICE, S. D.; JSHORT, E. W.; CARLS, M. G.; MOLES, A.; SPIES, R. B. **The Exxon Valdez Oil Spill**. Robert B. Spies (Editor) Long-Term Ecological Change in the Northern Gulf of Alaska. 2007, cap. 5, p. 419–520.
- RIZZO, A. C. L.; SANTOS, R. M.; SORIANO, A. U.; LANDA, F.; LEITE, S. G. F. Monitored natural attenuation of tropical petroleum-bearing soils. **Comunicação técnica 10th International UFZ Deltares/ TNO Conference on Soil-Water Systems – ConSoil 2008**, 3–6 June 2008, Província di Milano – Italy, P.673–680, ISBN978–3–00–024598–5 – CT2008–035–00. 2008.
- RON, E. Z.; ROSENBERG, E. Enhanced bioremediation of oil spills in the sea. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 27, p. 191–194, 2010.
- SALAS, N.; ORTIZ, M.; GISCOTO, M.; VARELA, J. M.; BAYONA, S.; GROOM, X. A.; IVAREZ-SALGADO, J.; ALBAIGE'S J. Fingerprinting petroleum hydrocarbons in plankton and surface sediments during the spring and early summer blooms in the Galician coast (NW Spain) after the Prestige oil spill. **Marine Environmental Research**, v. 62, p. 388–413, 2006.
- SEBASTIÃO, P.; SOARES, C. Guedes. Modeling the Fate of Oil Spills at Sea. **Spill Science & Technology Bolletin**, v. 2, n. 213, p. 121431, 1995.
- SEÇÕES GEOLÓGICAS E CARTAS ESTRATIGRÁFICAS. **ANP**. Atividades Exploratórias. 4ª Rodada. <http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round4/arquivos/inicio.html>. Acesso em: 15 mar. 2015, 2002.
- SILVA, C. S. **Potencial do OSA (Agregado Óleo – Material Particulado em Suspensão) como agente de remediação em modelos de simulação de praias impactadas por petróleo**. 2014. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2014.
- SILVA, O. B.; CAIXETA, J. M.; MILHOMEM, P. da S.; KOSIN, M. D. Bacia do Recôncavo. **Boletim de Geociências. Petrobras**. 2007. Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 423–431, maio/nov.
- SKOGNES, K.; JOHANSEN, Ø. Statmap—a 3-dimensional model for oil spill risk assessment. **Environmental Modelling & Software**, v. 19, p. 727–737, 2004.

SNAPE, I.; HARVEY, P. M.; FERGUSON, S. H.; RAYNER, J. L.; REVILL, A. T. Investigation of evaporation and biodegradation of fuel spills in Antarctica I. A chemical approach using GC–FID. **Chemosphere**, v. 61, p. 1485–1494, 2005.

SOUZA, E. S. de; TRIGUIS, J. A. Degradação do petróleo em derrames no mar – intemperismo x biorremediação. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP – **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. 2005. 2 a 5 de outubro de 2005. 200_IBP0234_05.

SOUZA, E. S. **Desenvolvimento de métodos de biorremediação aplicados a derrames de petróleo em água do mar**: testes laboratoriais. 2003. 297 f. Tese (Engenharia de Reservatório e de Exploração de Petróleo), Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Macaé, 2003.

STOUT, S. A.; WANG, Z. Chemical Fingerprinting of Spilled or Discharged Petroleum — Methods and Factors Affecting Petroleum Fingerprints in the Environment. **Oil Spill Environmental Forensics**, cap. 1; p. 1–53, 2007.

THOMPSON, K. F. M. Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates. **Organic Geochemistry**, v. 11, n. 6, p. 573 – 590, 1987.

TISSOT, B. P., WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. A new approach to oil and gas exploration. México: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, 1982, Tomos I y II.

TORREA, C. D.; TORNAMBÈB, A.; CAPPELLOC, S.; MARIOTTINIA, M.; PERRAA, G.; GIULIANIB, S.; AMATOB, E.; FALUGID, C.; CRISARIE, A.; YAKIMOV, M. M.; MAGALETTIB, E. Modulation of CYP1A and genotoxic effects in European seabass (*Dicentrarchus labrax*) exposed to weathered oil: A mesocosm study. **Marine Environmental Research**, v. 76, p. 48–55, 2012.

TRINDADE, P. V. O.; SOBRAL, L. G.; RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F.; SORIANO, A. U. Bioremediation of a weathered and a recently oil-contaminated soils from Brazil: a comparison study. **Chemosphere**, v. 58, p. 515–522, 2005.

TURNER, R. E.; OVERTON, E. B.; MEYER, B. M.; MILES, M. S.; HOOPER–BUI, L. Changes in the concentration and relative abundance of alkanes and PAHs from the Deepwater Horizon oiling of coastal marshes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 86, p. 291–297, 2014.

UHLER, A. D.; STOUT, S. A.; DOUGLAS, G. S. Chemical. Heterogeneity in Modern Marine Residual Fuel Oils. **Oil Spill Environmental Forensics**, cap. 10; p. 727–348, 2007.

VEIGA, I. G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos / Bahia**. 2003. 205 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração), Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Laboratório de Engenharia e Exploração e Petróleo – LENEP. Macaé, 2003.

VENOSA, A.D.; SUIDAN, M. T.; KING, D.; WRENN, B.A. Use of hopane as a conservative biomarker for monitoring the bioremediation effectiveness of crude oil contaminating a sandy beach. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 18, p. 131–139, 1997.

WANG, C.; CHEN, B.; ZHANG, B.; HE, S.; ZHAO, M. Fingerprint and weathering characteristics of crude oils after Dalian oil spill, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 71, p. 64–68, 2013.

WANG, Z.; FINGAS, M. Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 712, p. 321–343, 1995.

WANG, Z.; FINGAS, M.; Page, D. S. Oil spill identification – Review. **Journal of Chromatography**, n. 843, p. 379–411, 1999.

WANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B.; SIGOUIN, L.; LANDRIAULT, M.; SMITH, P.; NOONAN, J.; THOUIN, G. Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum Products: 1. Composition and Properties of Selected Oils. **EPA/600/R–03/072**, July, 2003.

WANG, Z.; LI, K.; FINGAS, M.; SIGOUIN, L.; MÉNARD, L. Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques. **Journal of Chromatography**, v. 971, p. 173–184, 2002.

- WANG, Z.; STOUT, S.A. **Oil spill environmental forensics. Fingerprint and source identification.** Boston: Academic Press, 2007, 554p.
- WANG, Z.; YANG, C.; FINGAS, M.; HOLLEBONE, B.; UN HYUK, Y.; OH, J. R. Petroleum Biomarker Fingerprinting for Oil Spill Characterization and Source Identification. **Oil Spill Environmental Forensics**, cap. 3; p. 73–146, 2007.
- WANG, Z.; YANG, C.; KELLY–HOOPER, F.; HOLLEBONE, B. P.; PENG, X.; BROWN, C. E.; LANDRIAULT, M.; SUN, J.; YANG, Z. Forensic differentiation of biogenic organic compounds from petroleum hydrocarbons in biogenic and petrogenic compounds cross–contaminated soils and sediments. **Journal of Chromatography**, N. 1216, p. 1174–1191, 2009.
- WARDLAW, G. D.; NELSON, R. K.; REDDY, C. M.; VALENTINE, D. L. Biodegradation preference for isomers of alkylated naphthalenes and benzothiophenes in marine sediment contaminated with crude oil. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 630–639, 2011.
- WEIS, J. S. **Physiological, developmental and behavioral effects of marine pollution.** New York. USA: Springer Dordrecht Heidelberg, 2014.
- WINTER, W. R.; JAHNERT, R. J.; FRANÇA, A. B. Bacia de Campos. Boletim de Geociências. **Petrobras**. 2007. Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 511–529, maio/nov.
- WU, Y.; XIA, Y.; WANG, Y.; LEI, T.; CHANG, J.; WANG, Y. Distribution and properties of biomarkers in severely biodegraded crude oil of Guda of reservoir, China. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 103, p. 97–105, 2013.
- YANG, S.-Z.; JIN, H.-J.; WEI, Z.; HE, R.-X.; JI, Y.-J.; LI, X.-M.; YU, S.-P. Bioremediation of Oil Spills in Cold Environments: A Review. **Pedosphere**, v. 19. n. 3, p. 371–381, 2009.
- YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Effect of storage period on the dominant weathering processes of biodiesel and its blends with diesel in ambient conditions. **Fuel**, v. 104, p. 342–350, 2013.
- YIM, U. H.; HA, S. Y.; AN, J. G.; WON, J. H.; HAN, G. M.; HONG, S. H.; Kim, M.; JUNG, J.-H.; SHIM, W. J. Fingerprint and weathering characteristics of stranded oils after the Hebei Spirit oil spill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 197, p. 60–69 2011.
- ZHANG, H.; YIN, X.; ZHOU, H.; WANG, J.; HAN, L. Weathering Characteristics of Crude Oils from Dalian Oil Spill Accident, China. **Aquatic Procedia**, v. 3, p. 238 – 244, 2015.
- ZORZETTIA, B. M.; SHAVERB, J. M.; HARYNUKA, J. J. Estimation of the age of a weathered mixture of volatile organic compounds. **Analytical Chemical Acta**, v. 694, p. 31–37, 2011.

8 ANEXOS

ANEXO 1: CONDIÇÕES METODOLÓGICAS

Tabela 24 – Condições cromatográficas da análise de HPA, nas amostras de água, dos testes de intemperismo do petróleo

PARÂMETRO	DESCRIÇÃO
Cromatógrafo GC/MSD	AGILENT® 7890B/5977A
Coluna	30m*250µm*0.25µm, DB5
Temperatura do Forno	60°C / 300°C
Rampa de aquecimento	10°C/min
Temperatura do Injetor	280°C
Fluxo da Coluna	1mL min ⁻¹
Volume de Injeção	1µL
Splitless	on
Temperatura da Linha de Transferência do MSD	250°C
SIM	M/Z: 128, 152, 153, 172, 165, 166, 178, 202, 244, 228, 252, 276, 277 e 278
LDQ [ppb]	1

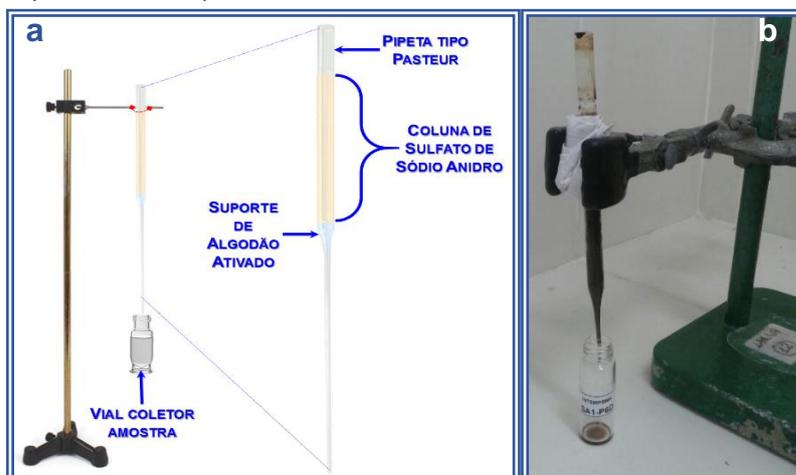
Fonte: LEPETRO/NEA (2015).

Tabela 25 – Condições cromatográficas e LDQ da análise de HTP e UCM, nas amostras de água, dos testes de intemperismo do petróleo

PARÂMETRO	DESCRIÇÃO	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO HTP / WHOLE OIL [ppb]			
		n-C ₈ : 4,16	n-C ₁₇ : 2,34	n-C ₂₆ : 2,95	n-C ₃₅ : 2,96
Cromatógrafo GC/MSD	AGILENT® 7890B	n-C ₉ : 4,17	n-C ₁₈ : 2,76	n-C ₂₇ : 2,71	n-C ₃₆ : 2,82
Coluna	15m x 250µm x 0.25µm, DB1	n-C ₁₀ : 5,08	n-C ₁₉ : 3,07	n-C ₂₈ : 2,58	n-C ₃₇ : 3,30
Temperatura do Forno	40°C / 330°C	n-C ₁₁ : 5,32	n-C ₂₀ : 3,43	n-C ₂₉ : 2,65	n-C ₃₈ : 2,40
Rampa de aquecimento	10°C min ⁻¹	n-C ₁₂ : 4,46	n-C ₂₁ : 3,67	n-C ₃₀ : 2,66	n-C ₃₉ : 3,81
Temperatura do Injetor	300°C	n-C ₁₃ : 4,07	n-C ₂₂ : 3,74	n-C ₃₁ : 3,55	n-C ₄₀ : 4,02
Fluxo da Coluna	1mL min ⁻¹	n-C ₁₄ : 3,56	n-C ₂₃ : 3,70	n-C ₃₂ : 2,99	P: 2,29
Volume de Injeção	1µL	n-C ₁₅ : 2,57	n-C ₂₄ : 3,53	n-C ₃₃ : 2,65	F: 2,90
Split	20:1	n-C ₁₆ : 2,26	n-C ₂₅ : 3,24	n-C ₃₄ : 2,54	HTP/UCM: Não aplica
Temperatura do Detector	300°C				

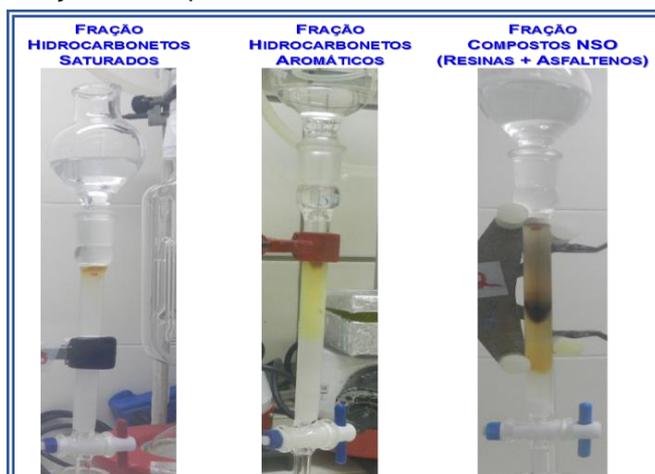
Fonte: LEPETRO/NEA (2015).

Figura 99 – Sistema de desidratação em coluna de sulfato de sódio anidro, para as amostras dos testes de intemperismo do petróleo: a) montagem e descrição do sistema de desidratação; b) exemplo da desidratação de um petróleo intemperizado da Bacia de Santos



Fonte: A autora (2015).

Figura 100 – Eluição das frações SAR, presentes nas amostras dos testes de intemperismo do petróleo



Fonte: A autora (2015).

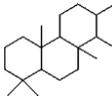
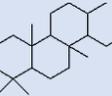
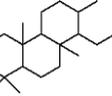
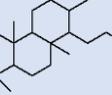
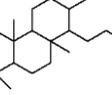
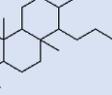
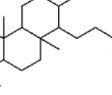
Tabela 26 – Condições cromatográficas da análise de biomarcadores em fração de hidrocarbonetos saturados, nas amostras dos testes de intemperismo do petróleo

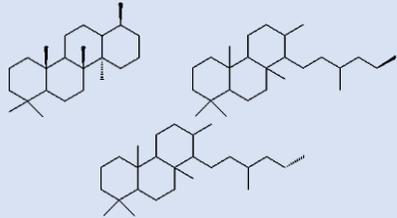
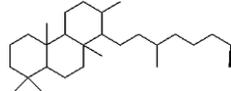
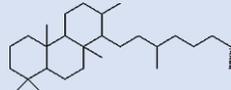
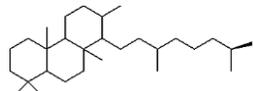
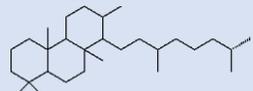
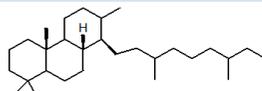
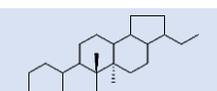
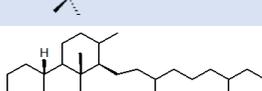
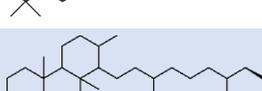
PARÂMETRO	DESCRIÇÃO
Cromatógrafo GC/MSD	AGILENT® 7890B/5977A
Coluna	60m x 250µm x 0.25µm, DB5
Temperatura do Forno	60°C / 310 °C
Rampa de aquecimento	2°C min ⁻¹
Temperatura do Injetor	280°C
Fluxo da Coluna	1 mL min ⁻¹
Volume de Injeção	1 µL
Splitless	on
Temperatura da Linha de Transferência do MSD	280°C
SIM	M/Z: 128, 152, 153, 172, 165, 166, 178, 202, 244, 228, 252, 276, 277 e 278

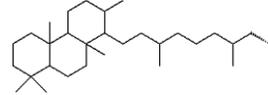
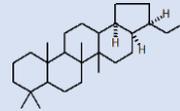
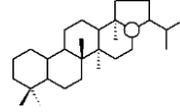
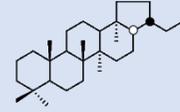
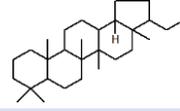
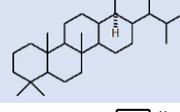
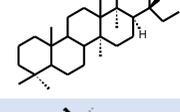
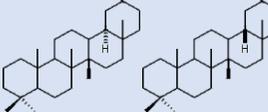
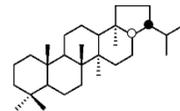
Fonte: LEPETRO/NEA (2015).

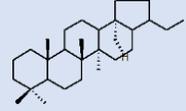
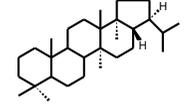
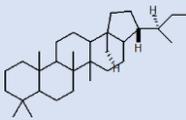
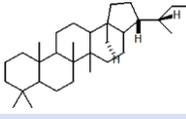
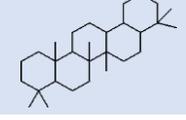
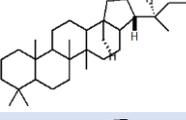
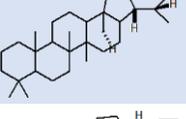
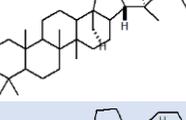
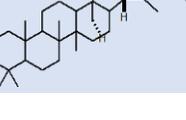
ANEXO 2: BIOMARCADORES SATURADOS: TERPANOS E ESTERANOS

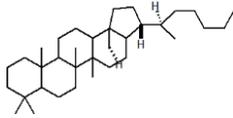
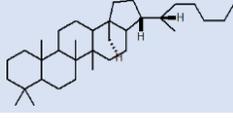
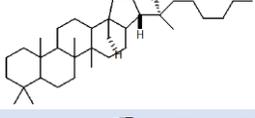
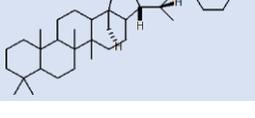
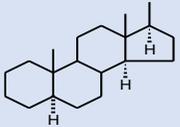
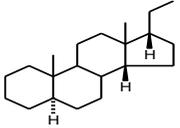
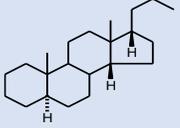
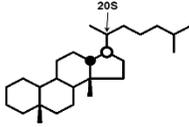
Tabela 27 – Terpanos e esteranos monitorados na análise dos biomarcadores presentes na fração de hidrocarbonetos saturados, para as amostras dos testes de intemperismo do petróleo. (Listados na ordem de eluição para cada ion massa)

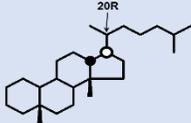
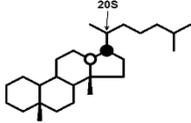
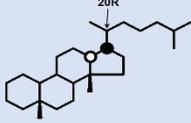
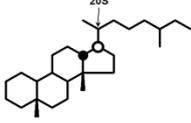
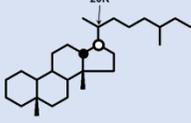
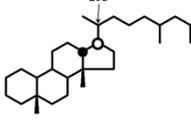
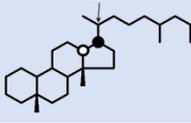
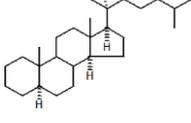
IDENTIFICAÇÃO	COMPOSTO	ÍON MASSA MONITORADO	FÓRMULA EMPÍRICA	FÓRMULA ESTRUTURAL
TERPANOS				
TR19	C ₁₉ terpano tricíclico	191	C ₁₉ H ₃₄	
TR20	C ₂₀ terpano tricíclico	191	C ₂₀ H ₃₆	
TR21	C ₂₁ terpano tricíclico	191	C ₂₁ H ₃₈	
TR22	C ₂₂ terpano tricíclico	191	C ₂₂ H ₄₀	
TR23	C ₂₃ terpano tricíclico	191	C ₂₃ H ₄₂	
TR24	C ₂₄ terpano tricíclico	191	C ₂₄ H ₄₄	
TR25A	C ₂₅ terpano tricíclico (a)	191	C ₂₅ H ₄₆	
TR25B	C ₂₅ terpano tricíclico (b)	191	C ₂₅ H ₄₆	

IDENTIFICAÇÃO	COMPOSTO	ÍON MASSA MONITORADO	FÓRMULA EMPÍRICA	FÓRMULA ESTRUTURAL
TET24 + TR26A + TR26B	Triplete: C ₂₄ terpano tetracíclico + C ₂₆ (S + R) tricíclico	191	C ₂₄ H ₄₆ + C ₂₆ H ₄₈	
TR28A	C ₂₈ terpano tricíclico (a)	191	C ₂₈ H ₅₂	
TR28B	C ₂₈ terpano tricíclico (b)	191	C ₂₈ H ₅₂	
TR29A	C ₂₉ terpano tricíclico (a)	191	C ₂₉ H ₅₄	
TR29B	C ₂₉ terpano tricíclico (b)	191	C ₂₉ H ₅₄	
T _s	T _s : C ₂₇ 18α(H), 21β(H)-22,29,30-trisnorneohopano	191	C ₂₇ H ₄₆	
TH27	C ₂₇ 17α(H), 18α(H), 21β(H)-25,28,30-trisnorhopano	191, 177	C ₂₇ H ₄₆	
T _m	T _m : C ₂₇ 17α(H), 21β(H)-22,29,30-trisnorhopano	191	C ₂₇ H ₄₆	
TR30A	C ₃₀ terpano tricíclico 1	191	C ₃₀ H ₅₆	

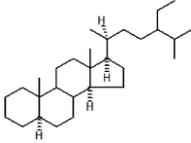
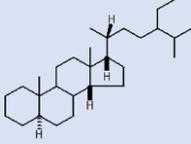
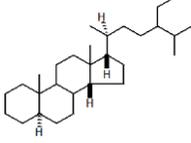
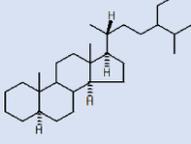
IDENTIFICAÇÃO	COMPOSTO	ÍON MASSA MONITORADO	FÓRMULA EMPÍRICA	FÓRMULA ESTRUTURAL
TR30B	C ₃₀ terpano tricíclico 2	191	C ₃₀ H ₅₆	
H28	17α(H), 18α(H), 21 β(H)-28,30-bisnorhopano	191, 163	C ₂₈ H ₄₈	
NOR25H	C ₂₉ 17α(H), 21β(H)-25-norhopano	191, 177	C ₂₉ H ₅₀	
H29	17α(H),21β(H)-30-norhopano	191	C ₂₉ H ₅₀	
C ₂₉ T _s	18α(H), 21 β(H)-30-norneohopano	191	C ₂₉ H ₅₀	
DH30	17α(H)-diahopano	191	C ₃₀ H ₅₂	
M29	17α(H), 21β(H)-30-norhopane (normoretano)	191	C ₂₉ H ₅₀	
OL	18α(H) e 18β(H)-oleanano	191, 412	C ₃₀ H ₅₂	
H30	C ₃₀ 17α(H),21β(H)-hopano	191	C ₃₀ H ₅₂	

IDENTIFICAÇÃO	COMPOSTO	ÍON MASSA MONITORADO	FÓRMULA EMPÍRICA	FÓRMULA ESTRUTURAL
NOR30H	17 α (H)-30-nor-29-homohopano	191	C ₃₀ H ₅₂	
M30	17 β (H), 21 α (H)-hopano (moretano)	191	C ₃₀ H ₅₂	
H31S	22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopano	191	C ₃₁ H ₅₄	
H31R	22R-17 α (H),21 β (H)-30-homohopano	191	C ₃₁ H ₅₄	
GAM	Gamacerano	191, 412	C ₃₀ H ₅₂	
H32S	22S-17 α (H),21 β (H)-30, 31-bishomohopano	191	C ₃₂ H ₅₆	
H32R	22R-17 α (H),21 β (H)-30, 31-bishomohopano	191	C ₃₂ H ₅₆	
H33S	22S-17 α (H),21 β (H)-30, 31, 32-trishomohopano	191	C ₃₃ H ₅₈	
H33R	22R-17 α (H),21 β (H)-30, 31, 32-trishomohopano	191	C ₃₃ H ₅₈	

IDENTIFICAÇÃO	COMPOSTO	ÍON MASSA MONITORADO	FÓRMULA EMPÍRICA	FÓRMULA ESTRUTURAL
H34S	22S-17 α (H),21 β (H)-30, 31, 32, 33-tetrakishomohopano	191	C ₃₄ H ₆₀	
H34R	22R-17 α (H),21 β (H)-30, 31, 32, 33-tetrakishomohopano	191	C ₃₄ H ₆₀	
H35S	22S-17 α (H),21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-pentakishomohopano	191	C ₃₅ H ₆₂	
H35R	22R-17 α (H),21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-pentakishomohopano	191	C ₃₅ H ₆₂	
ESTERANOS				
S20	C ₂₀ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-esterano	217, 218	C ₂₀ H ₃₈	
S21	C ₂₁ 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-esterano	217, 218	C ₂₁ H ₃₆	
S22	C ₂₂ 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-esterano	217, 218	C ₂₂ H ₃₈	
DIA27S	C ₂₇ 20S-13 β (H), 17 α (H)-diasterano	217, 218, 259	C ₂₇ H ₄₈	

IDENTIFICAÇÃO	COMPOSTO	ÍON MASSA MONITORADO	FÓRMULA EMPÍRICA	FÓRMULA ESTRUTURAL
DIA27R	C ₂₇ 20R-13β(H), 17α(H)-diasterano	217, 218, 259	C ₂₇ H ₄₈	
DIA27S2	C ₂₇ 20S-13α(H), 17β(H)-diasterano	217, 218, 259	C ₂₇ H ₄₈	
DIA27R2	C ₂₇ 20R-13α(H), 17β(H)-diasterano	217, 218, 259	C ₂₇ H ₄₈	
DIA28S	C ₂₈ 20S-13β(H), 17α(H)-diasterano	217, 218, 259	C ₂₈ H ₅₀	
DIA28R	C ₂₈ 20R-13β(H), 17α(H)-diasterano	217, 218, 259	C ₂₈ H ₄₅₀	
DIA29S	C ₂₉ 20S-13β(H), 17α(H)-diasterano	217, 218, 259	C ₂₉ H ₅₂	
DIA29R	C ₂₉ 20R-13α(H), 17β(H)-diasterano	217, 218, 259	C ₂₉ H ₅₂	
C27S	C ₂₇ 20S-5α(H), 14α(H), 17α(H)-colestano	217, 218	C ₂₇ H ₄₈	

IDENTIFICAÇÃO	COMPOSTO	ÍON MASSA MONITORADO	FÓRMULA EMPÍRICA	FÓRMULA ESTRUTURAL
C27ββR	C ₂₇ 20R-5α(H), 14β(H), 17β(H)-colestano	217, 218	C ₂₇ H ₄₈	
C27ββS	C ₂₇ 20S-5α(H), 14β(H), 17β(H)-colestano	217, 218	C ₂₇ H ₄₈	
C27R	C ₂₇ 20R-5α(H), 14α(H), 17α(H)-colestano	217, 218	C ₂₇ H ₄₈	
C28S	C ₂₈ 20S-5α(H), 14α(H), 17α(H)-ergostano	217, 218	C ₂₈ H ₅₀	
C28ββR	C ₂₈ 20R-5α(H), 14β(H), 17β(H)-ergostano	217, 218	C ₂₈ H ₅₀	
C28ββS	C ₂₈ 20S-5α(H), 14β(H), 17β(H)-ergostano	217, 218	C ₂₈ H ₅₀	
C28R	C ₂₈ 20R-5α(H), 14α(H), 17α(H)-ergostano	217, 218	C ₂₈ H ₅₀	

IDENTIFICAÇÃO	COMPOSTO	ÍON MASSA MONITORADO	FÓRMULA EMPÍRICA	FÓRMULA ESTRUTURAL
C29S	C ₂₉ 20S-5α(H), 14α(H), 17α(H)-estigmastano	217, 218	C ₂₉ H ₅₂	
C29ββR	C ₂₉ 20R-5α(H), 14β(H), 17β(H)- estigmastano	217, 218	C ₂₉ H ₅₂	
C29ββS	C ₂₉ 20S-5α(H), 14β(H), 17β(H)- estigmastano	217, 218	C ₂₉ H ₅₂	
C29R	C ₂₉ 20R-5α(H), 14α(H), 17α(H)- estigmastano	217, 218	C ₂₉ H ₅₂	

Fonte: Reyes et al. (2014); Wang et al. (2011); Peters; Walters; Moldowan (2005). Terpanos e esteranos incluídos nas análises, mas não necessariamente presentes nas amostras da presente pesquisa.

ANEXO 3: ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

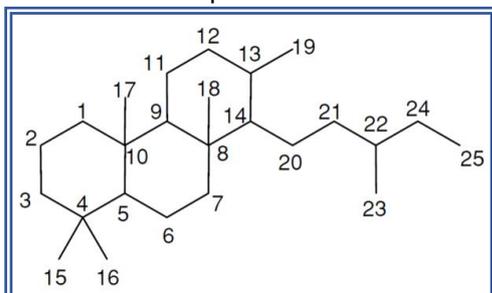
Tabela 28 – Estatística descritiva para os parâmetros físico-químicos determinados *in situ*, dos testes de intemperismo do petróleo. Inclui todas as unidades de simulação e as médias, para cada experimento. Ferramenta: *Excel* 2013

	CA1	CA2	CA3	CA	PO1	PO2	PO3	PO	RE1	RE2	RE	SA1	SA2	SA3	SA	SE1	SE2	SE3	SE	BR	RE3	BR	
Eh	Média	-57,7275	-48,5125	-47,9047619	-51,73650794	-54,19285714	-58,22619048	-59,47380952	-57,29761905	-60,3	-62,32380952	-61,35238095	-70,85714286	-69,78095238	-69,78095238	-70,20396825	-74,52380952	-78,05238095	-75,8547619	-76,14365079	-62,4880952	-62,8547619	-62,67142857
	Erro padrão	8,434331062	7,947824822	7,309027283	7,537327535	6,060121684	5,571711735	5,224108057	5,505128716	4,513197578	3,975172382	4,216964712	4,379440992	4,610892408	4,608080992	4,505567676	5,018830753	4,994437949	4,938777447	4,958509397	4,906538282	4,27874579	4,524919851
	Mediana	-63	-53	-55	-58,33333333	-63	-63,3	-64	-60,33333333	-65	-69	-67	-72,1	-72,7	-72,5	-72,43333333	-74	-80	-78	-76,66666667	-65,4	-68	-66,65
	Modo	-55	-44	#ND	#ND	#ND	-80	-31	#ND	-66	-71	-73,5	-84	-87	#ND	-86	-68	#ND	#ND	-102,66666667	-88	-68	#ND
	Desvio padrão	37,7194752	35,54375315	33,49417078	34,54037397	27,77096634	25,53279078	23,93987061	25,22766905	20,68206953	18,21652834	19,32456	20,06911985	21,12976348	21,11687996	20,64710493	22,99917183	22,88738996	22,63232149	22,72274465	22,48458308	19,60767646	20,73578773
	Variância da amostra	1422,758809	1263,358388	1121,859476	1193,037434	771,2265714	651,9234048	573,1174048	636,4352857	427,748	331,8419048	373,438619	402,7695714	446,4669048	445,922619	426,3029418	528,9619048	523,832619	512,2219762	516,3231243	505,5564762	384,4609762	429,9728929
	Curtose	5,226780761	3,284800319	3,301911724	4,523683179	3,054062619	3,61847044	2,458456936	3,425666387	6,100054341	4,351156175	5,429106831	0,355852118	0,334509588	0,437885753	0,399623045	0,060329425	-0,183742573	0,134289832	0,007917447	2,741058844	5,361647024	4,046667285
	Assimetria	2,248069255	1,752819626	1,74386553	2,032458382	1,648697321	1,67102823	1,287394434	1,595980571	1,92834581	1,720746663	1,866337679	0,960996902	0,887211083	0,926083418	0,938902391	0,706658684	0,69289891	0,76852874	0,737744495	1,462940659	1,840026859	1,677062545
	Intervalo	151	144	137	143	117	112	101	109,6666667	100	84	90,5	71	79	79	76,33333333	84	83	84	81	92	96	93,5
	Mínimo	-91	-89	-85	-87,33333333	-89	-92	-90	-90	-90	-88	-87,5	-93	-97	-96	-95,33333333	-104	-108	-104	-102,66666667	-89	-94	-91
	Máximo	60	55	52	55,66666667	28	20	11	19,66666667	10	-4	3	-22	-18	-17	-19	-20	-25	-20	-21,66666667	3	2	2,5
	Soma	-1154,55	-970,25	-1006	-1086,466667	-1138,05	-1222,75	-1248,95	-1203,25	-1266,3	-1308,8	-1288,4	-1488	-1469,45	-1465,4	-1474,283333	-1565	-1639,1	-1592,95	-1599,016667	-1312,25	-1319,95	-1316,1
	Contagem	20	20	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
O.D.	Média	3,337	3,3545	4,352857143	3,817142857	5,09952381	5,203809524	5,122380952	5,140952381	5,152380952	5,14952381	5,153333333	4,975238095	5,077142857	4,7955	4,974285714	5,075238095	4,996190476	5,122380952	5,063809524	5,168571429	5,163333333	5,168095238
	Erro padrão	0,364527885	0,410072827	0,396645543	0,402126575	0,229256018	0,256951428	0,243562747	0,239421828	0,250696967	0,229704237	0,242957309	0,211243055	0,24604214	0,214474235	0,221287974	0,217388854	0,228030362	0,248830507	0,22686316	0,246345949	0,255422464	0,242925247
	Mediana	3,255	3,17	4,34	3,64	4,77	5,02	5,17	4,99	4,79	4,84	4,82	4,71	4,63	4,36	4,51	4,62	4,52	4,61	4,69	5,09	4,51	4,93
	Modo	#ND	#ND	#ND	#ND	6,34	5,4	#ND	5,36	6,66	#ND	#ND	#ND	#ND	#ND	#ND	5,25	4,16	4,23	4,21	#ND	#ND	#ND
	Desvio padrão	1,630218261	1,833901435	1,817658227	1,842775469	1,050583058	1,177499368	1,116144725	1,09716865	1,182623798	1,052637051	1,113370259	0,968037288	1,127506731	0,959157937	1,01406889	0,996200879	1,044966393	1,140284634	1,039617604	1,128898958	1,170492774	1,113223334
	Variância da amostra	2,657611579	3,363194474	3,303881429	3,395821429	1,103724762	1,386504762	1,245779048	1,203779048	1,398599048	1,108044762	1,239593333	0,93709619	1,271271429	0,919983947	1,028335714	0,99241619	1,091954762	1,300249048	1,080804762	1,274412857	1,370053333	1,23926619
	Curtose	1,136206393	-0,39633248	-0,57251434	-0,124358862	0,661227877	-0,342216175	-0,547718724	-0,437592689	-0,75147171	-0,563992651	-0,668562143	0,514797543	-0,251554419	2,545838168	0,33198543	1,281463629	0,947851933	-0,034692487	0,304059391	-0,25021351	-1,124205865	-0,50464923
	Assimetria	0,587323627	0,256039407	0,029261521	0,356279553	0,886650351	0,842976686	0,720348808	0,73704541	0,748280973	0,803372641	0,791927658	1,172599848	0,928926104	1,763134572	1,199503349	1,464277925	1,356889593	1,102418348	1,226674813	0,827103357	0,628055626	0,751722035
	Intervalo	6,98	6,4	6,37	6,95	4,15	3,63	3,5	3,66	3,63	3,24	3,41	3,43	3,67	3,43	3,31	3,44	3,54	3,58	3,5	3,53	3,52	3,53
	Mínimo	0,22	0,27	1,26	0,68	3,67	3,85	3,8	3,77	4,01	3,92	3,97	3,81	4,01	4,04	4,04	3,98	3,97	3,71	3,91	3,86	3,78	3,82
	Máximo	7,2	6,67	7,63	7,63	7,82	7,48	7,3	7,46	7,4	7,25	7,33	7,4	7,81	7,29	7,35	7,42	7,51	7,29	7,41	7,35	7,3	7,35
	Soma	66,74	67,09	91,41	80,16	107,09	109,28	107,57	107,96	108,2	108,14	108,22	104,48	106,62	95,91	104,46	106,58	104,92	107,57	106,34	108,54	108,43	108,53
	Contagem	20	20	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
pH	Média	7,4645	7,36825	7,4645	7,36825	7,445714286	7,441985714	7,506666667	7,571666667	7,63047619	7,569285714	7,646904762	7,619285714	7,63547619	7,778095238	7,771428571	7,775	7,774761905	7,826190476	7,891904762	7,895238095	7,87047619	7,643571429
	Erro padrão	0,212081756	0,185533113	0,212081756	0,185533113	0,160743172	0,176720145	0,17139669	0,167336748	0,166953766	0,168040629	0,172405418	0,165513014	0,166775407	0,173201808	0,173201808	0,173201808	0,171244213	0,178645001	0,187294801	0,188483445	0,184335972	0,164673972
	Mediana	7,75	7,585	7,75	7,585	7,64	7,64	7,76	7,7	7,84	7,78	7,74	7,75	7,75	7,92	7,89	7,915	7,9	7,93	7,99	7,93	8,01	7,79
	Modo	7,9	#ND	7,9	#ND	#ND	#ND	#ND	7,64	#ND	7,44	7,72	7,75	#ND	7,96	8,07	7,9	7,59	#ND	7,74	#ND	8,01	7,68
	Desvio padrão	0,948458445	0,829729307	0,948458445	0,829729307	0,736617753	0,809833442	0,785438307	0,766833333	0,765078272	0,770058903	0,790060878	0,758475915	0,764260925	0,793710395	0,796406214	0,801948286	0,784739569	0,818654238	0,858292602	0,863739654	0,844733545	0,754630941
	Variância da amostra	0,899573421	0,688450724	0,899573421	0,688450724	0,542605714	0,655830204	0,616913333	0,588033333	0,585344762	0,592990714	0,62419619	0,575285714	0,584094762	0,62997619	0,634262857	0,643121053	0,61581619	0,670194762	0,73666619	0,74604619	0,713574762	0,569467857
	Curtose	1,101343325	2,469201485	1,101343325	2,469201485	5,322108785	3,030932734	4,351992294	5,860785524	6,772593231	5,719653071	6,310016419	7,379320208	7,145331145	7,874510554	7,620676854	8,04041698	8,311105821	7,417171011	6,617503799	6,398054425	6,917529386	7,638410181
	Assimetria	-1,250715171	-1,524879183	-1,250715171	-1,524879183	-2,03552612	-1,637136279	-1,860603069	-2,119857224	-2,300529551	-2,103111578	-2,016649844	-2,334757963	-2,323562302	-2,345300454	-2,321363228	-2,409940351	-2,412550238	-2,2794026	-2,08412358	-2,07673232	-2,176352387	-2,401283872
	Intervalo	3,54	3,35	3,54	3,35	3,28	3,39	3,39	3,45	3,5	3,41	3,94	3,59	3,48	3,78	3,74	3,76	3,76	3,86	4,03	3,91	3,9	3,56
	Mínimo	5,02	5	5,02	5	5	5,01	4,99	4,98	4,98	4,98	4,96	4,95	4,96	4,95	4,95	4,95	4,95	4,94	4,93	4,95	4,93	4,97
	Máximo	8,56	8,35	8,56	8,35	8,28	8,4	8,38	8,43	8,48	8,39	8,9	8,54	8,44	8,73	8,69	8,71	8,71	8,8	8,96	8,84	8,83	8,53
	Soma	149,29	147,365	149,29	147,365	156,36	156,2817	157,64	159,005	160,24	158,955	160,585	160,005	160,345	163,34	163,2	155,5	163,27	164,35	165,73	165,8	165,28	160,515
	Contagem	20	20	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Salinidade	Média	34,6	35,15	34,47																			

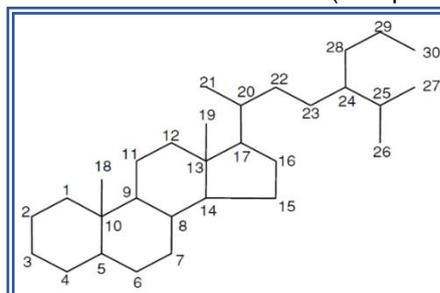
ANEXO 4: NOMENCLATURA E ESTEREOISOMERIA DOS BIOMARCADORES SATURADOS

Figura 101 – Nomenclatura e estereoisomeria para os terpanos e os esteranos

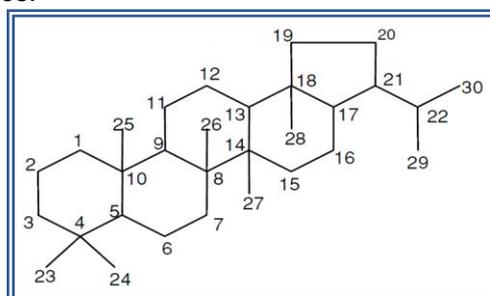
Nomenclatura terpanos tricíclicos:



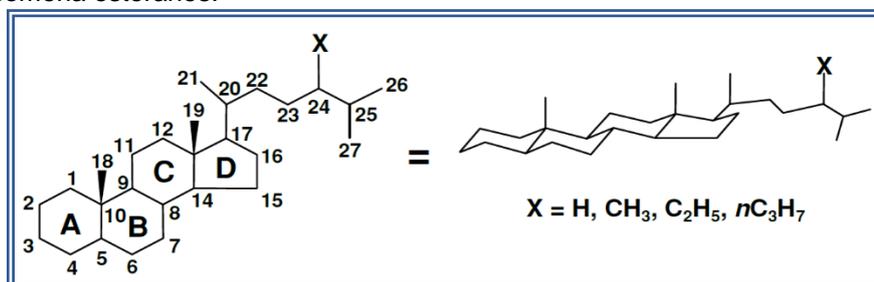
Nomenclatura tetracíclicos (triterpanos):



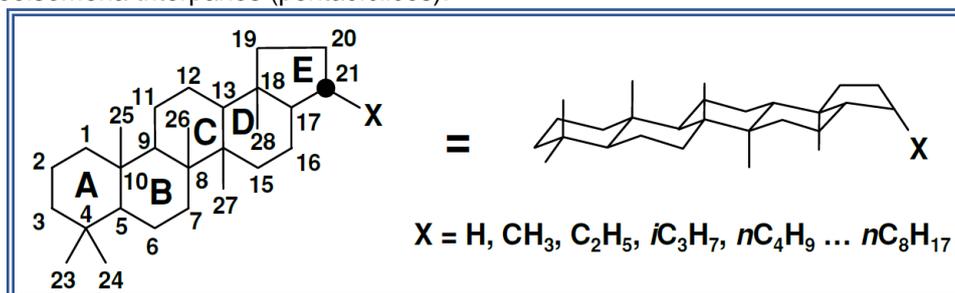
Nomenclatura pentacíclicos:



Estereoisomeria esteranos:



Estereoisomeria triterpanos (pentacíclicos):



Fonte: Peters; Walters; Moldowan (2005).



Hidrogênio estereoquimicamente localizado na direção para dentro da página.

Hidrogênio estereoquimicamente localizado na direção para fora da página.

Ligação estereoquímica não específica.

Ligação estereoquímica tipo α , na direção para dentro da página.

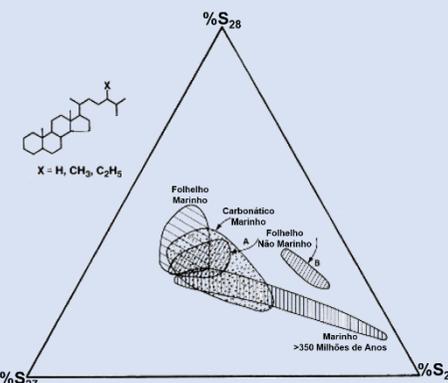
Ligação estereoquímica tipo β , na direção para fora da página.

ANEXO 5: FÓRMULAS DE APLICAÇÃO GEOQUÍMICA E AMBIENTAL

Tabela 29 – Fórmulas de aplicação na geoquímica do petróleo e ambiental, inclui a descrição matemática e o significado geoquímico

APLICAÇÃO	FÓRMULA	CÁLCULO [Áreas, alturas ou concentrações]	SIGNIFICADO GEOQUÍMICO
AMBIENTE DEPOSICIONAL	DISTRIBUIÇÃO HOMOHOPIANOS	$\%31H = \left(\frac{31H(S + R)}{31H(S + R) + 32H(S + R) + 33H(S + R) + 34H(S + R) + 35H(S + R)} \right) * 100$ $\%32H = \left(\frac{32H(S + R)}{31H(S + R) + 32H(S + R) + 33H(S + R) + 34H(S + R) + 35H(S + R)} \right) * 100$ $\%33H = \left(\frac{33H(S + R)}{31H(S + R) + 32H(S + R) + 33H(S + R) + 34H(S + R) + 35H(S + R)} \right) * 100$ $\%34H = \left(\frac{34H(S + R)}{31H(S + R) + 32H(S + R) + 33H(S + R) + 34H(S + R) + 35H(S + R)} \right) * 100$ $\%35H = \left(\frac{35H(S + R)}{31H(S + R) + 32H(S + R) + 33H(S + R) + 34H(S + R) + 35H(S + R)} \right) * 100$	Inversão do %32H ou %33H, ou %34H indica ambiente deposicional hipersalino (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)
AMBIENTE DEPOSICIONAL	Índice H29/H30	$H29/H30 = \frac{17\alpha(H)21\beta(H)30norhopano}{17\alpha(H)21\beta(H)hopano}$	H29: 7 α (H)21 β (H)-30-norhopano; H30: 17 α (H)21 β (H)-hopano H29/H30>1 ambiente deposicional carbonático – anóxico (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)
AMBIENTE DEPOSICIONAL	Índice T _s /T _m	$\text{índice } T_s/T_m = \frac{T_s}{T_s + T_m}$ <p>ou,</p> $\text{índice } T_s/T_m = T_s/T_m$	Para ambiente deposicional, índice a ser usado com cautela (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005) T _s /T _m >1 Ambiente deposicional lacustrino de água doce, ou marinho sicciciclástico, ou marinho deltaico T _s /T _m <1 Ambiente deposicional lacustrino salobro, ou marinho Carbonático, ou marinho calcário T _s /T _m ≤1 Ambiente deposicional marinho - evaporítico T _s /T _m ≥1 Ambiente deposicional marinho - evaporítico
AMBIENTE DEPOSICIONAL	Relação Pristano/Fitano	P/F	Se o óleo estiver imaturo ou degradado. Essa relação deve ser usada com cautela P/F>1 Ambiente deposicional subóxico

APLICAÇÃO	FÓRMULA	CÁLCULO [Áreas, alturas ou concentrações]	SIGNIFICADO GEOQUÍMICO
			P/F<1 Ambiente deposicional anóxico
APORTE (<i>INPUT</i>) DE MATÉRIA ORGÂNICA	Índice Continental / Marinho: ICM	$ICM = \frac{nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}}{nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}}$	ICM corresponde com o índice TAR, <i>terrigenous/aquatic ratio</i> (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005) Se os alcanos estão alterados por maturação termal ou degradação, o parâmetro não é confiável
APORTE (<i>INPUT</i>) DE MATÉRIA ORGÂNICA	Índice Preferencial de Carbonos: IPC	$IPC_1 = \frac{2C_{29}}{C_{28} + C_{30}} \text{ ou,}$ $IPC_2 = 1/2 \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{22} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right]$	IPC1: Segundo Tissot e Welte (1982) IPC2: Segundo Peters; Walters; Moldowan (2005) IPC ~ 1 Aporte predominante de matéria orgânica tipo I Alta relação IPC indica <i>input</i> de matéria orgânica continental (plantas) e baixa maturidade termal
APORTE (<i>INPUT</i>) DE MATÉRIA ORGÂNICA	Índice Tricíclicos / Hopanos	Ver no final da presente tabela.	Valores elevados do índice TR/H indicam <i>input</i> de matéria orgânica marinha (algal) em comparação com a matéria orgânica do tipo procaríote (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)
APORTE (<i>INPUT</i>) DE MATÉRIA ORGÂNICA	Percentual Esteranos: %C ₂₇ , %C ₂₈ e %C ₂₉	Inclui a somatória dos epímeros dos esteranos regulares: ✓ 5 α 14 α 17 α (H)20S; ✓ 5 α 14 α 17 α (H)20R; ✓ 5 α 14 β 17 β (H)20S; ✓ 5 α 14 β 17 β (H)20R. $\%C_{27} = \frac{C_{27}}{C_{27} + C_{28} + C_{29}} * 100$ $\%C_{28} = \frac{C_{28}}{C_{27} + C_{28} + C_{29}} * 100$ $\%C_{29} = \frac{C_{29}}{C_{27} + C_{28} + C_{29}} * 100$	Se o óleo estiver imaturo ou degradado, as relações deverão ser usadas com cautela Pode ser comparado contra o gráfico ternário sugerido por Peters; Walters; Moldowan (2005), para a abundância do esteranos: Alta abundância dos C ₂₇ esteranos, em comparação aos esteranos C ₂₈ e C ₂₉ , indica aporte de matéria orgânica marinha (algal) Alta abundância dos C ₂₉ esteranos, em comparação aos esteranos C ₂₇ e C ₂₈ , indica aporte de matéria orgânica continental (plantas)

APLICAÇÃO	FÓRMULA	CÁLCULO [Áreas, alturas ou concentrações]	SIGNIFICADO GEOQUÍMICO
			

DEGRADAÇÃO	Estereoisomeria $\alpha\alpha\alpha$ (20S/20R) Esteranos	$\text{índice } C_{27}\text{Esteranos} = \frac{C_{27}\alpha\alpha\alpha(H)20S}{C_{27}\alpha\alpha\alpha(H)20S + C_{27}\alpha\alpha\alpha(H)20R}$ $\text{índice } C_{28}\text{Esteranos} = \frac{C_{28}\alpha\alpha\alpha(H)20S}{C_{28}\alpha\alpha\alpha(H)20S + C_{28}\alpha\alpha\alpha(H)20R}$ $\text{índice } C_{29}\text{Esteranos} = \frac{C_{29}\alpha\alpha\alpha(H)20S}{C_{29}\alpha\alpha\alpha(H)20S + C_{29}\alpha\alpha\alpha(H)20R}$	<p>Há degradação seletiva dos epímeros $\alpha\alpha\alpha(H)20R > \alpha\beta\beta(H)20R + \alpha\beta\beta(H)20S > \alpha\alpha\alpha(H)20S$, além da presença do NOR25(H) (não necessariamente) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)</p>
------------	--	--	---

DEGRADAÇÃO	Fator Intempérico FI	$FI_1 = \frac{nC_9 + nC_{10}}{nC_{25} + nC_{26}}$ $FI_2 = \frac{nC_{13} + nC_{14}}{nC_{25} + nC_{26}}$	<p>Na literatura há várias versões para o Fator Intempérico, mas que se diferenciam basicamente nos alcanos a serem avaliados pelo índice FI₁ é referenciado por Yim e colaboradores (2011) FI₂ é referenciado por Barakat e colaboradores (2001)</p>
------------	-------------------------	--	---

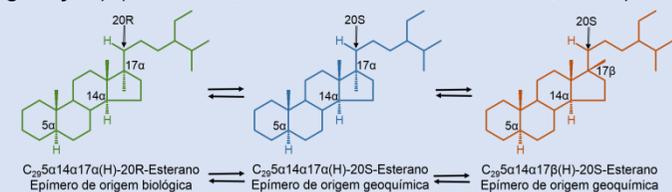
DEGRADAÇÃO	Índice 35H	<p>Ver no final da presente tabela</p> $\text{índice } 35H = \left(\frac{35H(22R + 22S)}{(31H(22R + 22S) + 32H(22R + 22S) + 33H(22R + 22S) + 34H(22R + 22S) + 35H(22R + 22S))} \right) \cdot 100$	<p>O epímero 22R é mais susceptível à biodegradação. Maior abundância do 35H em relação aos seus homólogos, é indício de ambiente altamente redutor (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)</p>
------------	------------	--	---

APLICAÇÃO	FÓRMULA	CÁLCULO [Áreas, alturas ou concentrações]	SIGNIFICADO GEOQUÍMICO
DEGRADAÇÃO	Índice Gamacerano / H30	$GAM/H30 = \frac{\text{Gamacerano}}{17\alpha(H)21\beta(H)\text{hopano}}$	O gamacerano é mais resistente aos mecanismos de degradação, em comparação dos hopanos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)
DEGRADAÇÃO	Índice Intempérico II	$\Pi_1 = \frac{nC_{10} + nC_{12} + nC_{14} + nC_{16}}{nC_{22} + nC_{24} + nC_{28} + nC_{30}}$ $\Pi_2 = \frac{\sum_{23}^{34}(nC_i)}{\sum_{11}^{22}(nC_i)}$	O índice intempérico expressa a relação entre alguns alcanos leves e pesados. O Π_1 foi proposto inicialmente por Wang e Fignas (1995) e logo referenciado por Yang e colaboradores (2013) Π_2 é referenciado por Barakat e colaboradores (2001, 2002), <i>apud</i> Kennicutt, 1988
DEGRADAÇÃO	Índice NOR25H/H29	$NOR25H/H29 = \frac{C2917\alpha(H)21\beta(H)25norhopano}{17\alpha(H)21\beta(H)30norhopano}$	(PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)
DEGRADAÇÃO	Índice NOR25H/H30	$NOR25H/H30 = \frac{C2917\alpha(H)21\beta(H)25norhopano}{17\alpha(H)21\beta(H)\text{hopano}}$	(PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)
DEGRADAÇÃO	Índice NOR30H/H30	$NOR30H/H30 = \frac{17\alpha(H)30nor29homohopano}{17\alpha(H)21\beta(H)\text{hopano}}$	NOR30H: 17 α (H)-30-nor-29-homohopano (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)
DEGRADAÇÃO	Índice T_s/T_m	índice $T_s/T_m = \frac{T_s}{T_s + T_m}$ ou, índice $T_s/T_m = T_s/T_m$	O índice se incrementa com a degradação. Não obstante, para efeito da avaliação da degradação de um óleo, esta relação deverá ser usada com cautela (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)
DEGRADAÇÃO	Isoprenoide acíclico / n-Alcano Isoprenoides	P/nC_{17} F/nC_{18} P/F	Depleção do n-Alcano sobre o isoprenoide no tempo. Os isoprenoides acíclicos são mais resistentes aos processos intempéricos, em relação a seus homólogos lineares Relação dos isoprenoides submetidos a processos intempéricos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)
DEGRADAÇÃO	Percentual de Depleção	$\% \text{ Depleção} = \left(\frac{A_0/H_t - A_t/H_t}{A_0/H_0} \right) * 100$	O percentual de perda expressa a depleção de um composto presente no óleo (A) em relação ao H30 (H) As concentrações iniciais correspondem a A_0 e H_0 , e A_t e H_t expressam as concentrações no tempo t

APLICAÇÃO	FÓRMULA	CÁLCULO [Áreas, alturas ou concentrações]	SIGNIFICADO GEOQUÍMICO
DEGRADAÇÃO	Percentual de depleção do óleo PDO	$PDO = (1 - H_0 \times H_t) \times 100$	Relação referenciada por Nikolopoulou e colaboradores (2013) O %PDO expressa o decréscimo da concentração do H29 ou do H30 no tempo. Onde H_0 é o H29 ou o H30 original (não intemperizado) e o H_t corresponde ao H29 ou o H30 no tempo t. Expressão referenciada por Peters; Walters; Moldowan (2005) e Barakat e colaboradores (2001)
DEGRADAÇÃO	Percentual de Perda %Perda	$\%Perda = \left[\frac{A_0}{H_0} - \frac{A_t/H_t}{A_0/H_0} \right] \times 100$	O percentual de perda expressa a perda de um composto presente no óleo (A) em relação ao H30 (H) As concentrações iniciais correspondem a A_0 e H_0 , e A_t e H_t expressam as concentrações no tempo t Relação referenciada por Braddock e colaboradores (2003) e por Yang e colaboradores (2013)
DEGRADAÇÃO	Percentual Intempérico %I	$\%I = \left[1 - \frac{(H^{29}/H^{30})_0}{(H^{29}/H^{30})_t} \right] \times 100$	O %I expressa o percentual de intemperização ou perda do H29 e o H30 no tempo. Relação referenciada por Wang e Fingas (1995)
DEGRADAÇÃO	Relação Esteranos / Diesterano	<p>Inclui a somatória dos epímeros dos esteranos regulares:</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ 5α14α17α(H)20S; ✓ 5α14α17α(H)20R; ✓ 5α14β17β(H)20S; ✓ 5α14β17β(H)20R. $\frac{\text{Esteranos}}{\text{Diasteranos}} = \text{Ver no final da presente tabela}$	Em óleos severamente degradados, pode-se verificar a destruição seletiva dos esteranos sobre os diasteranos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)
DEGRADAÇÃO	Seletividade 22S/22R homopanos	<p>ver equações completas no final da presente tabela</p> $31H^{(22S/22R)} = \frac{31HS}{(31Hs + 31HR)}$ $32H^{(22S/22R)} = \frac{32HS}{(32Hs + 32HR)}$	O epímero 22R é mais susceptível à degradação em relação ao 22S (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005)

APLICAÇÃO	FÓRMULA	CÁLCULO [Áreas, alturas ou concentrações]	SIGNIFICADO GEOQUÍMICO
		$33H^{(22S/22R)} = \frac{33HS}{(33Hs + 33HR)}$	
		$34H^{(22S/22R)} = \frac{34HS}{(34Hs + 34HR)}$	
		$35H^{(22S/22R)} = \frac{35HS}{(35Hs + 35HR)}$	

IDADE	Índice C28TS/DH30	$C28TS/DH30 = \frac{18\alpha(H)21\beta(H)30norneohopano}{17\alpha(H)diahopano}$
-------	-------------------	---

MATURIDADE TERMAL	Estereoisomeria, Índice C ₂₉ Esteranos	$\text{índice } C_{29}\text{Esteranos} = \frac{C_{29}\alpha\alpha\alpha(H)20S}{C_{29}\alpha\alpha\alpha(H)20S + C_{29}\alpha\alpha\alpha(H)20R}$	<p>Se o óleo tiver maturidade próxima ao início da janela de geração (Ro ~ 0.9%), a relação deverá ser usada com cautela.</p> <p>O índice varia de 0,00 a 0,50, com o incremento da maturidade termal. Valores entre 0,52 e 0,55 indicam equilíbrio na isomerização S/R (pico da janela de geração) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005).</p> 
-------------------	---	--	---

MATURIDADE TERMAL	Índice Preferencial de Carbonos: IPC	$IPC_1 = \frac{2C_{29}}{C_{28} + C_{30}}$ <p>ou,</p> $IPC_2 = 1/2 \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{22} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right]$
-------------------	--------------------------------------	---

IPC1: Segundo Tissot e Welte (1982)

IPC2: Segundo Peters; Walters; Moldowan (2005)

IPC ~ 1 sugere amostra madura ou em janela de geração
Alta relação IPC indica baixa maturidade termal

Em óleos com *input* de matéria orgânica continental, o CPI tende a um (1) com o incremento da maturidade termal

IPC<1 valores atípicos

APLICAÇÃO	FÓRMULA	CÁLCULO [Áreas, alturas ou concentrações]	SIGNIFICADO GEOQUÍMICO
MATURIDADE TERMAL	Índice T_s/T_m	$\text{Índice } T_s/T_m = \frac{T_s}{T_s + T_m}$ ou, $\text{Índice } T_s/T_m = T_s/T_m$	Valores baixos, implicam em baixa maturidade termal (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005) Com o soterramento, T_s , decresce em relação ao T_m
MATURIDADE TERMAL	Predomínio Par/Ímpar: PPI	$PPI_1 = \frac{nC_{21} + 6nC_{23} + nC_{25}}{4nC_{22} + 4nC_{24}}$ $PPI_2 = \frac{nC_{25} + 6nC_{27} + nC_{29}}{4nC_{26} + 4nC_{28}}$	PPI corresponde com o OEP, <i>odd-to-even predominance</i> (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN; 2005) Em amostras imaturas ou degradadas, deve-se usar o PPI com prudência Elevada relação PPI indica baixa maturidade termal PPI ~ 1 sugere amostra madura ou em janela de geração PPI < 1 valores atípicos

$$TR/H = \frac{[R19 + TR20 + TR21 + TR22 + TR23 + TR24 + TR25(S + R) + Tr26(S + R) + TR28(S + R) + TR29(S + R) + TR30((S + R)]}{[T_s + T_m + H28 + H29 + C29TS + DH31 + H31 + H31(S + R) + H32(S + R) + H33(S + R) + H34(S + R) + H35(S + R)]}$$

$$\text{Esteranos/Diasteranos} = \frac{[(C_{27} + C_{28} + C_{29})\text{Esteranos}]}{[\text{DIA27}(S + R) + \text{DIA27}(SS + RR) + \text{DIA28}(S + R) + \text{DIA29}(S + R)]}$$

$$\text{Índice 35H} = \left(\frac{35H(22R + 22S)}{(31H(22R + 22S) + 32H(22R + 22S) + 33H(22R + 22S) + 34H(22R + 22S) + 35H(22R + 22S))} \right) * 100$$

$$31H(^{22}S/^{22}R) = \frac{22S17\alpha(H)21\beta(H)30\text{homohopano}}{22S17\alpha(H)21\beta(H)30\text{homohopano} + 22R17\alpha(H)21\beta(H)30\text{homohopano}}$$

$$32H(^{22}S/^{22}R) = \frac{22S17\alpha(H)21\beta(H)30, 31\text{bishomohopano}}{22S17\alpha(H)21\beta(H)30, 31\text{bishomohopano} + 22R17\alpha(H)21\beta(H)30, 31\text{bishomohopano}}$$

$$33H(^{22}S/^{22}R) = \frac{22S17\alpha(H)21\beta(H)30, 31, 32\text{trishomohopano}}{22S17\alpha(H)21\beta(H)30, 31, 32\text{trishomohopano} + 22R17\alpha(H)21\beta(H)30, 31, 32\text{trishomohopano}}$$

APLICAÇÃO	FÓRMULA	CÁLCULO [Áreas, alturas ou concentrações]	SIGNIFICADO GEOQUÍMICO
		$^{34}\text{H}(^{22}\text{S}/^{22}\text{R}) = \frac{22\text{S}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})30, 31, 32, 33\text{tetrakishomohopano}}{22\text{S}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})30, 31, 32, 33\text{tetrakishomohopano} + 22\text{R}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})30, 31, 32, 33\text{tetrakishomohopano}}$	
		$^{35}\text{H}(^{22}\text{S}/^{22}\text{R}) = \frac{22\text{S}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})30, 31, 32, 33, 34\text{pentakishomohopano}}{22\text{S}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})30, 31, 32, 33, 34\text{pentakishomohopano} + 22\text{R}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})30, 31, 32, 33, 34\text{pentakishomohopano}}$	

Fonte: A autora (2015); Nikolopoulou et al. (2013); Peters; Walters; Moldowan (2005); Braddock et al. (2003); Bost et al. (2001); Burns et al. (1999); Tissot; Welte (1982).

ANEXO 6: PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NAS AMOSTRAS DE ÓLEO CRU NO TEMPO ZERO

Tabela 30 – Valores paramétricos, no tempo zero, para amostras usadas nos testes de intemperismo do petróleo

PARÂMETRO OU ÍNDICE	CAMPOS [CA]	POTIGUAR [PO]	RECÔNCAVO [RE]	SANTOS [SA]	SERGIPE – ALAGOAS [SE]
% C ₂₇ αααR	77,27	43,96	42,27	56,35	8,18
% C ₂₈ αααR	14,02	14,00	16,72	15,49	13,82
% C ₂₉ αααR	8,71	42,05	41,01	28,16	78,00
% H ₃₁	44,22	41,72	42,97	42,66	44,08
% H ₃₂	26,74	26,92	29,75	26,55	26,98
% H ₃₃	15,46	14,14	17,19	16,00	15,46
% H ₃₄	7,99	10,31	6,45	9,39	7,91
% H ₃₅	5,59	6,91	3,63	5,40	5,56
% S ₂₇ αββS	52,89	34,99	44,24	53,05	48,54
% S ₂₈ αββS	14,44	20,51	15,87	9,06	11,25
% S ₂₉ αββS	32,67	44,51	39,89	37,89	40,21
C ₂₇ (S/S+R)	0,45	0,47	0,50	0,42	0,89
C ₂₈ (S/S+R)	0,44	0,61	0,76	0,53	0,85
C ₂₉ (S/S+R)	0,80	0,54	0,69	0,56	0,55
F. I.	3,36	0,91	0,75	3,00	2,07
F/n-C ₁₈	4,00	0,69	0,33	0,66	0,80
HTP/UCM	1,28	1,78	3,60	1,19	2,01
ICM	0,20	0,52	0,90	0,33	0,28
Índice C ₂₉ ααα (S/R) Esteranos	0,80	0,54	0,69	0,56	0,55
Índice H ₂₉ /H ₃₀	0,69	0,59	0,40	0,10	0,68
Índice T _S /(T _S +T _M)	0,26	0,41	0,54	0,22	0,26
IPC ₁	0,90	0,97	1,14	1,01	1,02
IPC ₂	1,23	1,08	1,14	1,03	1,09
P/F	1,54	1,21	1,48	1,67	1,02
P/n-C ₁₇	2,64	0,76	0,44	0,85	0,59
PPI ₁	0,98	1,07	1,13	1,05	0,97
PPI ₂	1,37	1,06	1,14	0,98	1,03
TR/H	0,50	0,43	0,83	0,62	0,51

Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6, e no ANEXO 5.

ANEXO 7: PARÂMETROS / ÍNDICES GEOQUÍMICOS DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO INTEMPERIZADAS

Tabela 31 – Valores paramétricos e índices geoquímicos, para amostras de óleo cru nos testes de intemperismo do petróleo da Bacia de Campos

PARÂMETRO / ÍNDICE GEOQUÍMICO	CA-000	CA-003	S _{CA-003}	CA-005	S _{CA-005}	CA-010	S _{CA-010}	CA-020	S _{CA-020}	CA-030	S _{CA-030}	CA-060	S _{CA-060}	CA-090	S _{CA-090}	CA-120	S _{CA-120}	CA-150	S _{CA-150}	CA-180	S _{CA-180}
%C ₂₇	56,9	42,5	5,5	48,8	0,6	51,8	0,7	56,9	0,0	56,9	0,0	52,4	0,2	57,9	7,7	52,7	0,9	48,6	2,6	53,8	7,1
%C ₂₈	16,4	22,5	5,3	19,3	1,4	13,1	0,6	16,4	0,0	16,4	0,0	12,1	0,5	11,1	0,9	11,0	0,3	13,3	4,5	15,1	2,2
%C ₂₉	26,6	35,1	1,8	31,9	1,0	35,1	1,3	26,6	0,0	26,6	0,0	35,4	0,7	31,0	7,4	36,2	0,8	38,0	4,5	31,1	6,9
%I	0,0	1,1	5,4	6,2	3,7	6,3	12,5	13,2	8,2	22,4	5,5	18,9	4,4	20,8	6,8	24,6	1,1	32,3	0,6	27,0	6,3
Depleção n-C \leq nC ₁₆	0,0	0,4	0,1	0,4	0,2	0,7	0,1	0,8	0,1	0,6	0,0	0,7	0,1	1,2	0,1	1,2	0,1	1,3	0,2	1,4	0,0
Depleção n-C \geq nC ₁₉	0,0	0,0	0,1	-0,1	0,4	0,0	0,2	-0,2	0,3	-1,0	0,1	0,0	0,1	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2
F/n-C ₁₈	4,0	3,0	1,2	7,1	8,4	4,0	1,5	3,6	0,1	4,8	1,4	3,4	0,9	6,7	0,6	9,0	3,8	7,2	1,1	6,9	1,5
FI ₁	3,4	3,4	0,0	3,4	0,0	3,4	1,2	3,4	0,0	0,4	0,1	0,2	0,1	0,0	0,0	0,4	0,7	0,0	0,0	0,8	0,7
FI ₂	3,4	4,4	2,3	3,6	0,9	3,4	1,2	2,1	1,0	0,4	0,1	0,2	0,1	0,0	0,0	0,4	0,7	0,0	0,0	0,8	0,7
GAM/H30	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0
H29/H30	0,7	0,7	0,0	0,7	0,0	0,7	0,1	0,8	0,1	0,9	0,1	0,8	0,0	0,9	0,1	0,9	0,0	1,0	0,0	0,9	0,1
HTP/UCM	1,3	1,2	0,0	1,2	0,0	1,3	0,0	1,2	0,0	1,2	0,0	1,1	0,1	1,1	0,0	1,1	0,0	1,1	0,0	1,1	0,0
IDT	0,0	20,6	11,9	21,6	31,6	39,9	12,4	41,4	13,0	3,5	2,1	43,1	5,4	94,8	16,2	82,1	5,0	82,9	16,7	92,7	9,6
II ₁	3,4	2,7	0,6	2,1	0,9	2,3	0,6	1,4	0,4	1,3	0,6	0,6	0,1	0,7	0,2	0,6	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1
II ₂	0,3	0,4	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	0,0	0,9	0,2	0,6	0,0	1,3	0,4	1,5	0,2	1,5	0,1	1,7	0,4
Índice 35H	5,6	5,5	0,1	5,9	0,1	5,1	0,1	3,4	0,1	4,9	1,7	3,5	0,1	6,4	0,3	6,7	0,4	6,8	0,2	6,4	0,2
Índice C ₂₇ (S/S+R)	0,5	0,4	0,1	0,5	0,0	0,5	0,0	0,4	0,0	0,3	0,2	0,5	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0
Índice C ₂₈ (S/S+R)	0,4	0,6	0,2	0,5	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,3	0,1	0,2	0,0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,3	0,3	0,4	0,2
Índice C ₂₉ (S/S+R)	0,8	0,5	0,2	0,7	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,8	0,1	0,7	0,0	0,5	0,3	0,6	0,0	0,6	0,1	0,3	0,3
NOR30H/H30	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
P/F	1,5	1,6	0,2	1,6	0,2	1,2	0,2	1,3	0,3	1,6	0,2	1,9	0,1	1,3	0,1	1,2	0,1	1,2	0,2	1,1	0,0
P/n-C ₁₇	2,6	2,6	0,0	3,4	1,5	4,1	2,1	2,6	0,2	3,3	1,3	2,3	0,3	2,8	0,2	4,0	1,8	4,6	2,1	3,4	0,1
T _s /(T _s +T _m)	0,3	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,2	0,1	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0

Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5. %I: percentual intempérico; F: fitano; GAM: gamacerano; FI: fator intempérico; HTP: hidrocarbonetos totais do petróleo; UCM: unresolved complex mixture; IDT: índice depleção total; II: índice intempérico; P: pristano; Ts: C2718α(H)22,29,30-Trisnorheohopano, alcano tricíclico; Tm: C2717α(H)22,29,30-Trisnorhopano, alcano tricíclico.

Tabela 32 – Valores paramétricos e índices geoquímicos, para amostras de óleo cru nos testes de intemperismo do petróleo da Bacia Potiguar

PARÂMETRO / ÍNDICE GEOQUÍMICO	PO-000	PO-003	S _{PO-003}	PO-005	S _{PO-005}	PO-010	S _{PO-010}	PO-020	S _{PO-020}	PO-030	S _{PO-030}	PO-060	S _{PO-060}	PO-090	S _{PO-090}	PO-120	S _{PO-120}	PO-150	S _{PO-150}	PO-180	S _{PO-180}
%C27	36,6	37,3	2,9	39,3	1,7	37,9	0,8	37,1	0,7	36,0	0,2	27,8	18,4	36,5	0,7	37,8	1,4	37,3	1,0	36,8	2,1
%C28	18,9	18,8	0,4	17,6	0,8	18,0	0,7	20,7	1,8	21,8	0,4	16,4	10,7	21,6	0,2	21,2	0,6	20,9	1,0	21,3	0,4
%C29	44,5	43,9	2,5	43,1	1,0	44,1	0,7	42,1	1,1	42,2	0,4	31,1	20,5	41,9	0,7	41,0	1,6	41,8	0,6	41,9	2,1
%I	0,0	0,0	9,7	0,9	0,4	-0,1	1,0	0,0	0,8	16,8	3,9	8,4	12,4	18,0	0,9	17,4	1,0	28,9	12,5	14,3	12,0
Depleção n-C ≤nC16	0,0	0,1	0,1	0,3	0,2	0,5	0,3	0,5	0,0	0,3	0,0	0,7	0,0	0,9	0,0	0,8	0,0	0,9	0,0	0,9	0,1
Depleção n-C ≥nC19	0,0	-0,3	0,2	-0,1	0,2	-0,3	0,4	-0,1	0,0	-0,4	0,0	0,0	0,1	0,5	0,1	-0,3	0,1	-0,2	0,0	-0,2	0,2
F/n-C18	0,7	0,7	0,0	0,7	0,0	0,8	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0
FI1	0,9	0,8	0,0	0,6	0,0	0,5	0,1	0,4	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FI2	0,9	0,8	0,0	0,6	0,0	0,5	0,1	0,8	0,7	0,9	1,0	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GAM/H30	0,4	0,4	0,1	0,4	0,0	0,4	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,1	0,1	0,4	0,0	0,5	0,0	0,6	0,1	0,4	0,0
H29/H30	0,6	0,5	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,4	0,3	0,7	0,0	0,5	0,3	0,7	0,0	0,7	0,0	0,8	0,1	0,7	0,1
HTP/UCM	1,8	1,7	0,0	2,2	0,5	2,0	0,1	1,7	0,0	1,6	0,0	1,9	0,2	1,6	0,0	1,4	0,0	1,6	0,0	1,5	0,0
IDT	0,0	-0,2	0,2	0,0	0,2	-0,1	0,4	0,1	0,0	-0,2	0,0	0,2	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2
II1	1,0	0,7	0,0	0,7	0,1	0,5	0,1	1,0	0,8	1,2	1,2	0,4	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0
II2	0,6	0,8	0,0	0,7	0,1	1,0	0,2	1,3	0,9	1,6	1,3	1,0	0,1	1,0	0,1	1,2	0,1	1,0	0,0	1,1	0,1
Índice 35H	6,9	7,4	1,0	7,1	0,2	7,6	0,5	4,8	0,5	5,8	4,0	7,0	2,1	8,2	0,4	8,1	0,3	7,9	1,1	7,7	0,3
Índice C27 (S/S+R)	0,5	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,4	0,2	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0
Índice C28 (S/S+R)	0,6	0,6	0,0	0,4	0,0	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0
Índice C29 (S/S+R)	0,5	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,4	0,3	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0
NOR30H/H30	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
P/F	1,2	1,2	0,0	1,3	0,0	1,1	0,0	1,3	0,0	1,3	0,0	1,3	0,0	1,1	0,0	1,1	0,0	1,1	0,0	1,1	0,1
P/n-C17	0,8	0,7	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0
T _s /(T _s +T _m)	0,4	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,3	0,4	0,1	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0

Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5. %I: percentual intempérico; F: fitano; GAM: gamacerano; FI: fator intempérico; HTP: hidrocarbonetos totais do petróleo; UCM: unresolved complex mixture; IDT: índice depleção total; II: índice intempérico; P: pristano; Ts: C2718α(H)22,29,30-Trisnorheohopano, alceno tricíclico; Tm: C2717α(H)22,29,30-Trisnorhopano, alceno tricíclico.

Tabela 33 – Valores paramétricos e índices geoquímicos, para amostras de óleo cru nos testes de intemperismo do petróleo da Bacia do Recôncavo

PARÂMETRO / ÍNDICE GEOQUÍMICO	RE-000	RE-003	S _{RE-003}	RE-005	S _{RE-005}	RE-010	S _{RE-010}	RE-020	S _{RE-020}	RE-030	S _{RE-030}	RE-060	S _{RE-060}	RE-090	S _{RE-090}	RE-120	S _{RE-120}	RE-150	S _{RE-150}	RE-180	S _{RE-180}
%C27	34,9	36,7	1,7	37,8	2,2	39,1	3,2	33,6	3,0	35,5	2,1	40,0	1,5	39,9	2,0	39,2	6,6	34,9	0,6	39,6	7,2
%C28	22,3	22,7	0,8	17,3	4,4	17,0	3,7	25,6	3,8	22,8	0,8	16,7	0,1	15,1	2,5	12,7	2,4	17,7	0,2	14,0	1,5
%C29	42,8	40,6	2,5	44,8	6,7	43,9	0,5	40,7	0,9	41,8	1,8	43,3	1,5	45,0	0,6	48,1	4,2	47,4	0,4	46,5	8,5
%I	0,0	10,3	1,8	8,4	2,1	7,0	5,3	4,1	0,0	0,8	0,8	24,8	1,8	23,3	4,0	29,6	3,8	20,5	27,9	21,4	3,8
Depleção n-C ≤nC ₁₆	0,0	-0,5	0,4	-0,7	1,0	-0,4	1,0	-0,1	0,2	-0,6	0,1	0,2	0,1	1,0	0,1	0,5	0,1	0,3	0,2	0,5	0,0
Depleção n-C ≥nC ₁₉	0,0	-0,5	0,5	-0,5	0,6	-1,3	0,5	-0,5	0,2	-0,9	0,3	-0,3	0,1	0,5	0,1	-1,1	0,7	-0,7	0,2	-0,7	0,0
F/n-C ₁₈	0,3	0,3	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0
FI ₁	0,7	0,7	0,1	0,6	0,1	0,4	0,1	0,5	0,0	0,5	0,1	0,4	0,0	0,3	0,1	0,3	0,0	0,3	0,1	0,2	0,0
FI ₂	0,7	0,7	0,1	0,6	0,1	0,4	0,1	0,5	0,0	0,5	0,1	0,4	0,0	0,3	0,1	0,3	0,0	0,3	0,1	0,2	0,0
GAM/H30	0,2	0,2	0,0	0,3	0,0	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,4	0,0	0,4	0,0	0,8	0,0	0,3	0,1
H29/H30	0,4	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,2	0,2	0,4	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,6	0,0	0,5	0,2	0,5	0,0
HTP/UCM	3,6	2,9	0,9	2,2	0,1	5,1	1,9	2,5	0,1	2,3	0,0	3,2	0,2	2,2	0,1	2,2	0,4	2,1	0,1	2,0	0,0
IDT	0,0	-0,5	0,5	-0,6	0,7	-1,1	0,7	-0,5	0,2	-0,8	0,3	-0,2	0,1	0,6	0,1	-0,7	0,6	-0,5	0,1	-0,4	0,0
II ₁	0,7	0,7	0,0	0,9	0,3	0,4	0,2	0,5	0,0	0,6	0,0	0,4	0,0	0,3	0,1	0,3	0,0	0,4	0,1	0,3	0,0
II ₂	1,0	0,8	0,1	0,7	0,1	1,4	0,6	1,0	0,0	0,9	0,0	1,1	0,0	1,8	0,2	1,6	0,1	1,2	0,3	1,2	0,0
Índice 35H	3,6	3,7	0,3	3,9	0,1	3,5	0,0	3,5	0,3	3,0	1,0	4,4	0,2	3,1	0,5	3,3	0,5	3,9	0,0	2,8	1,1
Índice C27 (S/S+R)	0,5	0,5	0,0	0,5	0,0	0,3	0,2	0,4	0,1	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	0,0	0,5	0,1
Índice C28 (S/S+R)	0,8	0,8	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,3	0,3	0,2	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0
Índice C29 (S/S+R)	0,7	0,7	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,6	0,1	0,7	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0
NOR30H/H30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
P/F	1,5	1,3	0,1	1,4	0,0	1,1	0,1	1,3	0,0	1,4	0,0	1,3	0,0	1,1	0,0	1,1	0,1	1,2	0,1	1,1	0,0
P/n-C ₁₇	0,4	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0
T _s /(T _s +T _m)	0,5	0,5	0,0	0,5	0,0	0,6	0,0	0,5	0,0	0,4	0,3	0,5	0,0	0,5	0,0	0,6	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0

Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5. %I: percentual intempérico; F: fitano; GAM: gamacerano; FI: fator intempérico; HTP: hidrocarbonetos totais do petróleo; UCM: unresolved complex mixture; IDT: índice depleção total; II: índice intempérico; P: pristano; Ts: C2718α(H)22,29,30-Trisnorheohopano, alceno tricíclico; Tm: C2717α(H)22,29,30-Trisnorhopano, alceno tricíclico.

Tabela 34 – Valores paramétricos e índices geoquímicos, para amostras de óleo cru nos testes de intemperismo do petróleo da Bacia de Santos

PARÂMETRO / ÍNDICE GEOQUÍMICO	SA-000	SA-003	S _{SA-003}	SA-005	S _{SA-005}	SA-010	S _{SA-010}	SA-020	S _{SA-020}	SA-030	S _{SA-030}	SA-060	S _{SA-060}	SA-090	S _{SA-090}	SA-120	S _{SA-120}	SA-150	S _{SA-150}	SA-180	S _{SA-180}
%C27	50,8	49,0	12,8	54,0	1,9	59,3	1,2	50,3	3,0	55,8	1,4	61,6	1,8	59,0	1,9	62,6	4,4	56,7	2,9	57,0	3,1
%C28	15,1	17,6	6,9	12,3	1,5	14,5	0,2	15,9	0,4	13,1	0,4	13,8	0,4	10,9	2,0	10,7	1,0	9,0	3,2	11,0	1,5
%C29	34,1	33,4	6,8	33,7	0,4	26,2	1,2	33,8	2,9	31,1	1,0	24,6	1,5	30,1	2,9	26,7	3,5	34,3	0,5	32,1	2,3
%I	0,0	79,0	2,0	82,1	0,4	80,5	0,8	83,0	1,9	84,1	1,0	84,4	0,1	83,7	0,8	84,9	0,4	84,1	0,4	83,7	1,0
Depleção n-C ≤nC ₁₆	0,0	0,4	0,1	0,5	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,6	0,0	0,8	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,1	0,0	1,3	0,1
Depleção n-C ≥nC ₁₉	0,0	-0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-0,4	0,0	0,1	0,1	0,5	0,0	0,2	0,1	-0,1	0,1	-0,1	0,1
F/n-C ₁₈	0,7	0,7	0,0	0,6	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,7	0,1	0,7	0,1	0,7	0,1	0,7	0,0
FI1	3,0	2,4	0,1	2,1	0,3	1,6	0,1	1,1	0,1	0,7	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FI2	2,9	2,5	0,1	2,1	0,2	1,6	0,1	1,1	0,1	0,7	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GAM/H30	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0
H29/H30	0,1	0,5	0,0	0,6	0,0	0,5	0,0	0,5	0,3	0,3	0,4	0,7	0,0	0,6	0,0	0,7	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0
HTP/UCM	1,2	1,5	0,0	1,6	0,3	1,7	0,1	1,4	0,0	1,4	0,0	1,4	0,0	1,3	0,0	1,3	0,0	1,3	0,0	1,3	0,0
IDT	0,0	0,2	0,1	0,4	0,0	0,5	0,1	0,4	0,0	0,2	0,0	0,5	0,0	0,8	0,0	0,7	0,0	0,6	0,0	0,8	0,0
II1	3,0	1,7	0,1	1,9	0,1	1,2	0,1	1,1	0,0	0,9	0,0	0,6	0,0	0,5	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0
II2	0,4	0,4	0,0	0,4	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,7	0,0	0,8	0,0	0,9	0,0	0,9	0,0	1,0	0,0
Índice 35H	5,4	4,4	1,2	5,5	0,3	3,1	0,7	3,3	0,6	3,6	0,3	6,0	0,1	6,4	0,4	6,5	0,1	6,3	0,1	6,4	0,4
Índice C27 (S/S+R)	0,4	0,3	0,2	0,4	0,0	0,4	0,0	0,5	0,1	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,1	0,4	0,0	0,4	0,0	0,3	0,2
Índice C28 (S/S+R)	0,5	0,5	0,1	0,3	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,2	0,4	0,3
Índice C29 (S/S+R)	0,6	0,5	0,1	0,6	0,0	0,2	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,2	0,0	0,4	0,2	0,3	0,3	0,5	0,0	0,5	0,0
NOR30H/H30	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,6	0,0	0,0	0,3	0,4
P/F	1,7	1,7	0,1	1,9	0,1	1,7	0,1	1,9	0,0	1,8	0,0	1,9	0,1	1,5	0,1	1,5	0,0	1,4	0,1	1,2	0,1
P/n-C ₁₇	0,9	0,8	0,0	0,9	0,0	0,9	0,0	1,0	0,1	0,8	0,0	0,9	0,0	0,9	0,0	0,9	0,0	0,9	0,0	0,9	0,0
T _s /(T _s +T _m)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,2	0,0	0,3	0,1	0,2	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0

Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5. %I: percentual intempérico; F: fitano; GAM: gamacerano; FI: fator intempérico; HTP: hidrocarbonetos totais do petróleo; UCM: unresolved complex mixture; IDT: índice depleção total; II: índice intempérico; P: pristano; Ts: C2718α(H)22,29,30-Trisnorheohopano, alcano tricíclico; Tm: C2717α(H)22,29,30-Trisnorhopano, alcano tricíclico.

Tabela 35 – Valores paramétricos e índices geoquímicos, para amostras de óleo cru nos testes de intemperismo do petróleo da Bacia de Sergipe - Alagoas

PARÂMETRO / ÍNDICE GEOQUÍMICO	SE-000	SE-003	S _{SE-003}	SE-005	S _{SE-005}	SE-010	S _{SE-010}	SE-020	S _{SE-020}	SE-030	S _{SE-030}	SE-060	S _{SA-060}	SE-090	S _{SE-090}	SE-120	S _{SA-120}	SE-150	S _{SE-150}	SE-180	S _{SE-180}
%C27	38,1	42,5	6,6	42,7	8,7	53,1	3,0	54,1	0,1	49,0	0,4	52,9	1,6	46,3	1,7	52,5	3,5	52,5	6,0	50,7	1,2
%C28	21,2	21,7	3,2	18,5	3,6	15,5	2,3	12,9	0,5	16,1	1,0	13,7	0,8	19,0	1,4	13,3	1,0	17,4	2,4	15,4	2,5
%C29	40,6	35,8	5,4	38,8	5,1	31,4	2,9	33,0	0,5	34,9	1,2	33,3	1,4	34,7	1,8	34,3	3,0	30,0	4,7	34,0	3,0
%I	0,0	-34,1	10,8	-40,6	7,4	-59,0	17,2	-12,4	7,7	-66,6	8,7	-64,3	11,7	-1,9	1,6	-3,7	4,4	-56,7	5,5	-0,4	1,0
Depleção n-C ≤nC ₁₆	0,0	0,2	0,0	0,5	0,0	0,4	0,3	0,6	0,0	0,5	0,0	0,7	0,0	1,0	0,0	1,1	0,0	1,1	0,0	1,2	0,1
Depleção n-C ≥nC ₁₉	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,4	0,3	0,2	0,0	-0,2	0,0	0,1	0,0	0,6	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
F/n-C ₁₈	0,8	0,8	0,0	0,8	0,0	0,9	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,9	0,0	0,9	0,0	0,9	0,1
FI1	2,1	2,0	0,0	1,7	0,1	1,8	0,1	1,1	0,1	0,7	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FI2	2,1	2,0	0,0	1,7	0,1	1,8	0,1	1,1	0,1	0,7	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GAM/H30	0,1	0,2	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,4	0,0	0,3	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0
H29/H30	0,7	0,5	0,0	0,5	0,0	0,4	0,0	0,6	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,7	0,0	0,7	0,0	0,4	0,0	0,7	0,0
HTP/UCM	2,0	2,0	0,0	1,9	0,0	2,2	0,0	1,8	0,0	2,0	0,3	2,0	0,0	1,7	0,0	1,6	0,0	1,8	0,0	1,6	0,0
IDT	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,4	0,3	0,4	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,8	0,0	0,6	0,0	0,5	0,1	0,6	0,0
II1	1,8	1,6	0,0	1,7	0,1	2,1	0,2	1,1	0,0	0,9	0,1	0,7	0,0	0,6	0,0	0,5	0,1	0,4	0,0	0,3	0,0
II2	0,4	0,4	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,7	0,1	0,8	0,0	0,8	0,0
Índice 35H	5,6	5,5	0,4	5,6	0,5	4,8	2,2	3,3	0,3	2,9	1,1	9,4	1,2	8,2	0,6	7,4	0,2	6,6	1,2	8,7	1,6
Índice C27 (S/S+R)	0,9	0,5	0,2	0,5	0,2	0,6	0,2	0,4	0,0	0,6	0,1	0,5	0,2	0,7	0,1	0,5	0,1	0,3	0,0	0,6	0,0
Índice C28 (S/S+R)	0,8	0,6	0,1	0,3	0,0	0,3	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,5	0,2	0,2	0,0	0,2	0,1	0,2	0,1
Índice C29 (S/S+R)	0,5	0,6	0,0	0,6	0,0	0,3	0,3	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,5	0,0	0,3	0,3	0,5	0,2
NOR30H/H30	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,4	0,1	0,0	0,1	0,0
P/F	1,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,1	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,1	0,0	0,9	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,8	0,0
P/n-C ₁₇	0,6	0,6	0,0	0,6	0,0	0,7	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0
T _s /(T _s +T _m)	0,3	0,4	0,1	0,5	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,5	0,0	0,6	0,0	0,6	0,0	0,7	0,2	0,5	0,0

Fonte: A autora (2015). Parâmetros calculados com base nas equações e relações descritas na seção 4.6 e no ANEXO 5. %I: percentual intempérico; F: fitano; GAM: gamacerano; FI: fator intempérico; HTP: hidrocarbonetos totais do petróleo; UCM: unresolved complex mixture; IDT: índice depleção total; II: índice intempérico; P: pristano; Ts: C2718α(H)22,29,30-Trisnorheohopano, alceno tricíclico; Tm: C2717α(H)22,29,30-Trisnorhopano, alceno tricíclico.

ANEXO 8: MATRIZ E FATORES DE CORRELAÇÃO PARA OS PARÂMETROS DOS DE INTEMPERIZAÇÃO DOS ÓLEOS CRUS

Tabela 36 – Matriz de correlação dos parâmetros e índices intempéricos do petróleo da Bacia de Campos

	Correlations (CamposRawDataTotal_1.sta)																						
	%C ₂₇	%C ₂₈	%C ₂₉	%I	Depleção n-C ≤nC ₁₈	Depleção n-C ≥nC ₁₉	F/n-C ₁₈	FI ₁	FI ₂	GAM/H30	H29/H30	HTP/UCM	IDT	II ₁	II ₂	Índice 35H	Índice C ₂₇ (S/S+R)	Índice C ₂₈ (S/S+R)	Índice C ₂₉ (S/S+R)	NOR30H/H30	P/F	P/n-C ₁₇	T _d (T _s +T _m)
%C ₂₇	1,000000																						
%C ₂₈	-0,517195	1,000000																					
%C ₂₉	-0,684968	-0,269300	1,000000																				
%I	0,228493	-0,614163	0,265708	1,000000																			
Depleção n-C ≤nC ₁₈	0,136963	-0,607121	0,362706	0,877983	1,000000																		
Depleção n-C ≥nC ₁₉	-0,121817	-0,384978	0,464793	0,036045	0,337017	1,000000																	
F/n-C ₁₈	0,046690	-0,414844	0,300606	0,598744	0,644727	0,301667	1,000000																
FI ₁	-0,250366	0,659683	-0,279845	-0,890429	-0,699779	-0,110822	-0,499036	1,000000															
FI ₂	-0,452782	0,743566	-0,123487	-0,923157	-0,744793	-0,061870	-0,467517	0,950405	1,000000														
GAM/H30	-0,010387	-0,294631	0,262497	0,832617	0,671655	-0,077924	0,664572	-0,676727	-0,644560	1,000000													
H29/H30	0,182684	-0,590262	0,296908	0,995041	0,872401	0,053919	0,603742	-0,873986	-0,896314	0,870769	1,000000												
HTP/UCM	-0,082183	0,467137	-0,305184	-0,897365	-0,897475	-0,248475	-0,680495	0,797344	0,808766	-0,724563	-0,883657	1,000000											
IDT	0,076365	-0,641330	0,460015	0,725474	0,930861	0,655507	0,649972	-0,617800	-0,630926	0,527134	0,729281	-0,818222	1,000000										
II ₁	-0,178028	0,613252	-0,321718	-0,954901	-0,923160	-0,161284	-0,548211	0,845462	0,888861	-0,670959	-0,934634	0,935553	-0,800779	1,000000									
II ₂	0,158564	-0,548537	0,288530	0,904471	0,915731	0,254999	0,759895	-0,798087	-0,778161	0,842850	0,913962	-0,896004	0,847135	-0,860230	1,000000								
Índice 35H	-0,202066	-0,136521	0,343589	0,309929	0,383486	0,412185	0,782597	-0,302470	-0,147515	0,603772	0,361010	-0,370225	0,493094	-0,191121	0,610381	1,000000							
Índice C ₂₇ (S/S+R)	0,256941	-0,250082	-0,076232	-0,358679	-0,076872	0,518849	0,004523	0,340743	0,240005	-0,605350	-0,394408	0,181638	0,128271	0,174723	-0,233644	-0,178390	1,000000						
Índice C ₂₈ (S/S+R)	-0,648050	0,891542	-0,029730	-0,552293	-0,535197	-0,079493	-0,259230	0,530147	0,698139	-0,150927	-0,499068	0,388175	-0,455789	0,579500	-0,384930	0,178631	-0,229642	1,000000					
Índice C ₂₉ (S/S+R)	0,176003	0,068246	-0,256141	-0,356146	-0,651324	-0,509539	-0,358736	0,282466	0,200705	-0,248414	-0,362137	0,573144	-0,717161	0,490989	-0,610284	-0,419743	-0,135577	-0,083160	1,000000				
NOR30H/H30	-0,066964	-0,211469	0,255368	0,276374	0,498123	0,698281	0,511221	-0,277866	-0,165412	0,323570	0,315057	-0,404349	0,685765	-0,300587	0,602070	0,738891	0,191122	0,128203	-0,800127	1,000000			
P/F	-0,191829	0,323770	-0,059762	-0,402236	-0,653980	-0,290524	-0,503340	0,116789	0,198305	-0,498804	-0,435018	0,375305	-0,643743	0,347791	-0,623517	-0,533252	-0,010357	0,249942	0,494206	-0,546549	1,000000		
P/n-C ₁₇	-0,214403	-0,323231	0,516411	0,472564	0,474705	0,036418	0,637061	-0,248383	-0,219644	0,678461	0,521271	-0,292945	0,403364	-0,335897	0,522314	0,615610	-0,301840	-0,192455	-0,052955	0,244023	-0,586633	1,000000	
T _d (T _s +T _m)	-0,362373	0,017124	0,393180	0,092941	-0,110584	0,021276	0,265480	-0,340422	-0,070410	0,314169	0,131423	-0,001709	-0,055071	0,036330	0,191568	0,564779	-0,345925	0,322377	-0,033462	0,332418	0,234214	0,297494	1,000000

Fonte: A autora (2015), com base nos dados do ANEXO 7.

Tabela 37 – Matriz de correlação dos parâmetros e índices intempéricos do petróleo da Bacia Potiguar

	Correlations (PotiguarRawDataTotal_1.sta)																						
	%C ₂₇	%C ₂₈	%C ₂₉	%I	Depleção n-C _{5n} C ₁₆	Depleção n-C _{5n} C ₁₉	F/n-C ₁₈	FI ₁	FI ₂	GAM/H30	H29/H30	HTP/UCM	IDT	II ₁	II ₂	Índice 35H	Índice C ₂₇ (S/S+R)	Índice C ₂₈ (S/S+R)	Índice C ₂₉ (S/S+R)	NOR30H/H30	P/F	P/n-C ₁₇	T ₂ /(T ₁ +T _m)
%C ₂₇	1,000000																						
%C ₂₈	0,418824	1,000000																					
%C ₂₉	0,922125	0,369736	1,000000																				
%I	-0,061479	0,624993	-0,196794	1,000000																			
Depleção n-C _{5n} C ₁₆	-0,151130	0,431177	-0,379347	0,741004	1,000000																		
Depleção n-C _{5n} C ₁₉	-0,194892	-0,009777	-0,194024	0,064719	0,300770	1,000000																	
F/n-C ₁₈	0,183372	0,314985	0,123913	0,481803	0,660568	0,091397	1,000000																
FI ₁	0,254472	-0,471813	0,469021	-0,803363	-0,956195	-0,105089	-0,535579	1,000000															
FI ₂	0,215959	-0,159685	0,431308	-0,652446	-0,912004	-0,256283	-0,746580	0,833883	1,000000														
GAM/H30	0,823236	0,718594	0,723526	0,404288	0,156590	-0,186543	0,293389	-0,128000	-0,001209	1,000000													
H29/H30	0,277643	0,592802	0,181406	0,879831	0,540888	-0,029331	0,571584	-0,551105	-0,522575	0,567778	1,000000												
HTP/UCM	-0,105791	-0,864651	-0,080736	-0,669665	-0,512441	0,024751	-0,452537	0,562634	0,370680	-0,463422	-0,533482	1,000000											
IDT	-0,211930	0,177425	-0,312369	0,367843	0,672671	0,906901	0,378768	-0,496840	-0,606641	-0,080275	0,210981	-0,211177	1,000000										
II ₁	0,145241	0,047702	0,342232	-0,457475	-0,764164	-0,202007	-0,772286	0,643992	0,949867	0,054358	-0,410077	0,192252	-0,505330	1,000000									
II ₂	-0,060044	0,624647	-0,122144	0,417227	0,334928	-0,333867	-0,055328	-0,532026	0,000942	0,252379	0,189176	-0,500141	-0,122899	0,234191	1,000000								
Índice 35H	0,088668	-0,027067	-0,000679	0,399171	0,458464	0,187540	0,740554	-0,312028	-0,708802	0,038801	0,570550	-0,146510	0,364883	-0,820583	-0,447733	1,000000							
Índice C ₂₇ (S/S+R)	0,885055	0,654570	0,903762	0,067092	-0,067796	-0,223465	0,284705	0,124538	0,180588	0,809500	0,362494	-0,403845	-0,201796	0,174773	0,116883	0,054000	1,000000						
Índice C ₂₈ (S/S+R)	0,324385	-0,395099	0,522713	-0,680351	-0,838100	-0,115172	-0,275023	0,922704	0,623526	-0,036355	-0,398227	0,361646	-0,444353	0,393037	-0,673947	-0,025345	0,228205	1,000000					
Índice C ₂₉ (S/S+R)	0,946701	0,598326	0,939829	0,024905	-0,174178	-0,233703	0,185261	0,236810	0,269054	0,845174	0,331693	-0,341202	-0,252171	0,240248	0,059299	0,040589	0,960189	0,339259	1,000000				
NOR30H/H30	-0,499739	0,206002	-0,580655	0,761845	0,633781	-0,079040	0,284351	-0,765700	-0,640570	-0,137945	0,582222	-0,358425	0,202132	-0,488710	0,347761	0,342547	-0,297616	-0,706879	-0,428709	1,000000			
P/F	-0,242052	-0,374982	-0,175482	-0,528871	-0,640561	-0,088166	-0,977155	0,515268	0,738499	-0,341461	-0,643280	0,512458	-0,368135	0,770488	0,078114	-0,816963	-0,346843	0,220833	-0,266917	-0,305860	1,000000		
P/n-C ₁₇	-0,260112	0,090477	-0,399133	0,051462	0,240511	0,097840	-0,348123	-0,325122	-0,026221	-0,049505	-0,248992	-0,008274	0,161086	0,167110	0,418235	-0,638413	-0,256085	-0,528047	-0,312864	0,115657	0,464915	1,000000	
T ₂ /(T ₁ +T _m)	0,654319	-0,013379	0,467994	-0,087584	0,145239	0,051387	0,473637	0,058546	-0,264059	0,486979	0,117377	0,065531	0,123205	-0,412497	-0,421915	0,392688	0,387770	0,231863	0,472978	-0,458093	-0,455102	-0,147785	1,000000

Fonte: A autora (2015), com base nos dados do ANEXO 7.

Tabela 38 – Matriz de correlação dos parâmetros e índices intempéricos do petróleo da Bacia do Recôncavo

	Correlations (ReconcavoRawDataTotal_1.sta)																						
	%C ₂₇	%C ₂₈	%C ₂₉	%I	Depleção n-C _{5n} C ₁₆	Depleção n-C _{2n} C ₁₉	F/n-C ₁₈	FI ₁	FI ₂	GAM/H30	H29/H30	HTP/UCM	IDT	II ₁	II ₂	Índice 35H	Índice C ₂₇ (S/S+R)	Índice C ₂₈ (S/S+R)	Índice C ₂₉ (S/S+R)	NOR30H/H30	P/F	P/n-C ₁₇	T ₁ /(T ₁ +T _m)
%C ₂₇	1,000000																						
%C ₂₈	0,418824	1,000000																					
%C ₂₉	0,922125	0,369736	1,000000																				
%I	-0,284702	-0,221895	-0,401334	1,000000																			
Depleção n-C _{5n} C ₁₆	0,055800	-0,034832	0,270781	-0,837907	1,000000																		
Depleção n-C _{2n} C ₁₉	0,169704	0,260220	-0,074647	0,452626	-0,865961	1,000000																	
F/n-C ₁₈	-0,302490	0,125169	-0,534170	0,672289	-0,818091	0,720525	1,000000																
FI ₁	-0,187896	0,437105	-0,264008	0,427885	-0,597553	0,584170	0,753533	1,000000															
FI ₂	-0,218688	-0,000168	-0,100162	0,028645	0,096417	-0,183763	0,047276	0,432169	1,000000														
GAM/H30	0,233568	0,344945	0,182426	0,514157	-0,637518	0,570413	0,430802	0,589668	-0,056730	1,000000													
H29/H30	0,146703	-0,392298	0,356776	-0,529715	0,746788	-0,734672	-0,783747	-0,713937	0,121001	-0,730789	1,000000												
HTP/UCM	0,146703	-0,392298	0,356776	-0,529715	0,746788	-0,734672	-0,783747	-0,713937	0,121001	-0,730789	1,000000	1,000000											
IDT	0,041076	0,377506	-0,098949	-0,144576	-0,279532	0,589144	0,443683	0,400831	-0,142760	0,352751	-0,589028	-0,589028	1,000000										
II ₁	-0,206250	-0,034600	-0,309085	0,682233	-0,822730	0,718992	0,747150	0,485817	0,013875	0,383835	-0,503447	-0,503447	0,372351	1,000000									
II ₂	-0,127537	-0,593359	0,075687	0,077065	0,154753	-0,323433	-0,381517	-0,355015	-0,245388	0,095988	0,343418	0,343418	-0,296241	-0,151309	1,000000								
Índice 35H	-0,232669	0,137662	-0,162077	0,166532	-0,119267	0,042259	0,286841	0,681948	0,953219	0,140336	-0,122157	-0,122157	0,002745	0,169323	-0,302993	1,000000							
Índice C ₂₇ (S/S+R)	0,232853	-0,479894	0,288899	-0,409728	0,529663	-0,489894	-0,682607	-0,815366	0,030069	-0,717633	0,826571	0,826571	-0,498826	-0,395003	0,100466	-0,241056	1,000000						
Índice C ₂₈ (S/S+R)	-0,019921	0,387489	-0,115419	0,553027	-0,645272	0,547464	0,664732	0,824914	0,109541	0,745044	-0,691777	-0,691777	0,338915	0,440454	-0,012874	0,372505	-0,856067	1,000000					
Índice C ₂₉ (S/S+R)	-0,467484	-0,798240	-0,487783	-0,088925	0,149573	-0,162879	0,035074	-0,264199	0,089500	-0,473470	0,280360	0,280360	0,097894	0,028237	0,304778	-0,009918	0,346688	-0,334276	1,000000				
NOR30H/H30	-0,089910	0,121479	-0,116189	-0,141357	0,022889	0,092127	0,182370	0,148106	0,460446	-0,463779	0,159674	0,159674	0,009751	0,266414	-0,703300	0,417055	0,273090	-0,330552	0,070177	1,000000			
P/F	0,204723	-0,353158	0,433696	-0,435761	0,605501	-0,589938	-0,581812	-0,437338	0,313998	-0,503129	0,876560	0,876560	-0,488810	-0,337224	0,294901	0,124182	0,651517	-0,536433	0,269986	0,285994	1,000000		
P/n-C ₁₇	-0,552044	-0,163024	-0,485392	0,669029	-0,455806	0,131644	0,476426	0,372950	0,352055	0,022125	-0,137868	-0,137868	-0,270528	0,669169	-0,104674	0,409168	-0,204025	0,209420	-0,041906	0,425997	-0,033085	1,000000	
T ₁ /(T ₁ +T _m)	-0,233990	0,181475	-0,220375	0,030931	-0,228714	0,345311	0,306770	0,340909	0,177731	0,305771	-0,495757	-0,495757	0,523219	0,366543	-0,375749	0,221802	-0,304216	-0,050358	-0,031023	0,357275	-0,269766	0,188831	1,000000

Fonte: A autora (2015), com base nos dados do ANEXO 7.

Tabela 39 – Matriz de correlação dos parâmetros e índices intempéricos do petróleo da Bacia de Santos

	Correlations (SantosRawDataTotal_1.sta)																								
	%C ₂₇	%C ₂₈	%C ₂₉	%I	Depleção n-C ≤nC ₁₆	Depleção n-C ≥nC ₁₉	F/n-C ₁₈	FI ₁	FI ₂	GAM/H30	H29/H30	HTP/UCM	IDT	II ₁	II ₂	Índice 35H	Índice C ₂₇ (S/S+R)	Índice C ₂₈ (S/S+R)	Índice C ₂₉ (S/S+R)	NOR30H/H30	PIF	P/n-C ₁₇	T _a /(T _a +T _m)		
%C ₂₇	1,000000																								
%C ₂₈	0,418824	1,000000																							
%C ₂₉	0,922125	0,369736	1,000000																						
%I	-0,366176	0,020948	-0,541391	1,000000																					
Depleção n-C ≤nC ₁₆	-0,098692	-0,445577	0,126717	-0,632863	1,000000																				
Depleção n-C ≥nC ₁₉	0,543360	0,298540	0,604196	-0,824673	0,083972	1,000000																			
F/n-C ₁₈	-0,045948	0,182139	-0,299331	0,416612	-0,305479	-0,313018	1,000000																		
FI ₁	-0,024890	0,468576	-0,262204	0,648762	-0,738481	-0,295478	0,715449	1,000000																	
FI ₂	-0,001058	-0,060045	-0,128948	0,447078	-0,290592	-0,363102	0,057591	0,284684	1,000000																
GAM/H30	0,384379	0,181219	0,341168	0,243074	-0,111774	-0,231181	-0,007192	0,250945	0,485185	1,000000															
H29/H30	0,296505	-0,497604	0,498457	-0,714785	0,718902	0,394751	-0,646378	-0,907755	-0,228752	-0,094072	1,000000														
HTP/UCM	0,294823	-0,493596	0,498106	-0,722694	0,728404	0,397989	-0,636460	-0,907029	-0,241381	-0,098484	0,999608	1,000000													
IDT	0,211474	0,370336	0,048736	0,210174	-0,436263	0,048205	0,146932	0,575670	0,520079	0,627864	-0,433651	-0,432283	1,000000												
II ₁	-0,137938	0,036920	-0,441747	0,632459	-0,540216	-0,419332	0,820294	0,836497	0,408343	0,207088	-0,720775	-0,717075	0,533642	1,000000											
II ₂	0,043384	-0,582478	0,013640	0,022393	0,350324	-0,284737	0,395411	-0,145456	0,004736	0,011128	0,291015	0,291702	-0,461494	0,175638	1,000000										
Índice 35H	-0,014680	0,370460	-0,257699	0,702150	-0,723178	-0,375367	0,605206	0,935884	0,603662	0,395875	-0,835544	-0,839700	0,678464	0,841007	-0,128939	1,000000									
Índice C ₂₇ (S/S+R)	0,223724	-0,447908	0,437033	-0,689102	0,629829	0,426766	-0,783502	-0,945846	-0,188124	-0,174043	0,965483	0,961159	-0,445778	-0,812374	0,114990	-0,851761	1,000000								
Índice C ₂₈ (S/S+R)	-0,127792	0,512150	-0,332531	0,695184	-0,792016	-0,316115	0,523517	0,942850	0,224433	0,270181	-0,932518	-0,932765	0,621547	0,722816	-0,389212	0,869502	-0,915867	1,000000							
Índice C ₂₉ (S/S+R)	-0,177457	0,109282	-0,332505	0,439708	-0,691187	-0,060976	-0,022849	0,458307	0,394092	-0,000327	-0,449269	-0,452647	0,612023	0,455909	-0,577580	0,531923	-0,339807	0,588686	1,000000						
NOR30H/H30	-0,171491	-0,076360	-0,134305	-0,018817	0,110258	-0,056328	-0,070811	-0,276793	0,226578	-0,015878	0,037100	0,024909	-0,339315	-0,241086	0,215915	-0,157066	0,134572	-0,293408	-0,412485	1,000000					
PIF	0,225590	-0,163403	0,389829	-0,693357	0,354542	0,633344	-0,590476	-0,450363	-0,344909	-0,180824	0,615668	0,621585	0,066397	-0,457279	-0,281130	-0,490215	0,608390	-0,397652	0,125324	-0,555927	1,000000				
P/n-C ₁₇	0,424393	0,379251	0,493151	-0,778563	0,087063	0,938400	-0,226706	-0,281055	-0,550517	-0,473465	0,302390	0,308199	-0,159130	-0,460039	-0,314921	-0,435049	0,351248	-0,292233	-0,123260	-0,063112	0,546115	1,000000			
T _a /(T _a +T _m)	0,194470	0,385082	0,018102	0,393369	-0,414134	-0,203731	0,131924	0,527637	0,093014	0,242631	-0,411506	-0,412812	0,491997	0,343908	-0,454560	0,483777	-0,410029	0,606758	0,467689	-0,661488	0,064553	-0,162931	1,000000		

Fonte: A autora (2015), com base nos dados do ANEXO 7.

Tabela 40 – Matriz de correlação dos parâmetros e índices intempéricos do petróleo da Bacia de Sergipe – Alagoas

	Correlations (SergipeRawDataTotal_1.sta)																							
	%C ₂₇	%C ₂₈	%C ₂₉	%I	Depleção n-C ≤nC ₁₆	Depleção n-C ≥nC ₁₉	F/n-C ₁₈	Fl ₁	Fl ₂	GAM/H30	H29/H30	HTP/UCM	IDT	Il ₁	Il ₂	Índice 35H	Índice C ₂₇ (S/S+R)	Índice C ₂₈ (S/S+R)	Índice C ₂₉ (S/S+R)	NOR30H/H30	PIF	P/n-C ₁₇	T ₉₀ /(T ₉₀ +T _m)	
%C ₂₇	1,000000																							
%C ₂₈	0,418824	1,000000																						
%C ₂₉	0,922125	0,369736	1,000000																					
%I	-0,261352	0,200727	-0,435285	1,000000																				
Depleção n-C ≤nC ₁₆	0,299893	-0,125725	0,496184	-0,889136	1,000000																			
Depleção n-C ≥nC ₁₉	0,163712	-0,231269	0,275985	-0,887032	0,577395	1,000000																		
F/n-C ₁₈	0,340675	0,407790	0,325760	-0,287427	0,122381	0,389322	1,000000																	
Fl ₁	-0,023595	0,492715	-0,290014	0,595889	-0,481853	-0,576971	0,171041	1,000000																
Fl ₂	0,194968	-0,134600	0,078886	0,035421	0,008257	-0,071524	0,272848	0,217602	1,000000															
GAM/H30	0,397720	0,367433	0,243168	0,421407	-0,249920	-0,499678	0,196935	0,583171	-0,064345	1,000000														
H29/H30	0,330140	-0,514487	0,516616	-0,611501	0,540366	0,545793	-0,080429	-0,904663	0,001530	-0,355658	1,000000													
HTP/UCM	0,330140	-0,514487	0,516616	-0,611501	0,540366	0,545793	-0,080429	-0,904663	0,001530	-0,355658	1,000000	1,000000												
IDT	0,133107	0,276080	-0,091019	0,218549	-0,036751	-0,352829	-0,008475	0,571965	0,496642	0,194800	-0,482088	-0,482088	1,000000											
Il ₁	0,293028	0,427290	0,292548	-0,265081	0,095828	0,376243	0,994720	0,189092	0,249488	0,197944	-0,125747	-0,125747	-0,020563	1,000000										
Il ₂	-0,216560	-0,640485	0,030015	-0,249991	0,298758	0,144588	-0,654987	-0,791570	-0,180530	-0,474618	0,689592	0,689592	-0,438512	-0,648375	1,000000									
Índice 35H	0,090264	0,304004	-0,169597	0,445046	-0,342055	-0,448898	0,294342	0,862297	0,680851	0,405456	-0,675599	-0,675599	0,682084	0,295037	-0,702097	1,000000								
Índice C ₂₇ (S/S+R)	0,279613	-0,581655	0,455904	-0,490521	0,428040	0,443280	-0,178391	-0,869335	0,120145	-0,345568	0,964365	0,964365	-0,415339	-0,210705	0,767053	-0,593311	1,000000							
Índice C ₂₈ (S/S+R)	-0,166321	0,559067	-0,354351	0,489451	-0,398806	-0,470864	0,195825	0,912758	-0,129851	0,568495	-0,939939	-0,939939	0,405879	0,230960	-0,769339	0,621785	-0,958176	1,000000						
Índice C ₂₉ (S/S+R)	-0,476203	-0,155859	-0,577974	0,096443	-0,068841	-0,102608	0,235872	0,582499	0,282304	0,194467	-0,571526	-0,571526	0,340109	0,264600	-0,430270	0,591466	-0,541851	0,586417	1,000000					
NOR30H/H30	0,048943	0,046455	0,313187	-0,579151	0,405518	0,624123	0,432248	-0,420904	-0,023138	-0,274884	0,305761	0,305761	-0,391795	0,485749	0,205509	-0,317958	0,318684	-0,293737	-0,003494	1,000000				
PIF	0,096740	-0,178186	0,365195	-0,850609	0,862933	0,646943	0,369883	-0,572513	0,043415	-0,298126	0,536573	0,536573	-0,188162	0,367530	0,284257	-0,388743	0,451128	-0,430771	0,038130	0,665285	1,000000			
P/n-C ₁₇	-0,231629	-0,014284	-0,232978	-0,398165	0,069253	0,640485	0,370617	-0,197053	-0,077660	-0,641455	0,038755	0,038755	-0,148508	0,358023	-0,217047	-0,174134	-0,090022	-0,109071	0,076806	0,243868	0,176951	1,000000		
T ₉₀ /(T ₉₀ +T _m)	0,129660	0,245978	-0,112975	0,297306	-0,423487	-0,103164	0,299832	0,470883	-0,122424	0,562588	-0,402821	-0,402821	0,355253	0,302515	-0,598400	0,293190	-0,406884	0,502327	0,294597	-0,184351	-0,344498	0,069832	1,000000	

Fonte: A autora (2015), com base nos dados do ANEXO 7.

ANEXO 9: ARTIGOS E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS PRODUZIDOS NO ÂMBITO DO PRESENTE TRABALHO

Open Access Library Journal



Weathering of Petroleum Biomarkers: Review in Tropical Marine Environment Impacts

Claudia Y. Reyes*, Ícaro T. A. Moreira, Daiane A. F. Oliveira, Naijane C. Medeiros, Marcos Almeida, Fernanda Wandega, Sarah A. R. Soares, Olívia M. C. de Oliveira

Núcleo de Estudos Ambientais—Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Salvador, Brasil

Email: chemiyores@yahoo.com

Received 14 October 2014; revised 23 November 2014; accepted 10 December 2014

Copyright © 2014 by authors and OALib.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Abstract

Weathering of biomarkers is a physical, geochemical and biological process that alters the oil components. Whether in petroleum geochemistry or environmental impact studies, knowledge of mechanisms, residence times and chemical intermediates is essential to describe the scientific and technical bases of oil deterioration. This report attempts to review the concepts of oil weathering and its biomarkers specifically, in order to inform studies related to the impact of spills in marine environments.

Keywords

Gammacerane, C₃₀-Hopane, Steranes, PAH, Crude Oil, Marine Environment Impacts, Oil Degradation

Subject Areas: Environmental Sciences, Geochemistry

1. Introduction

Petroleum is the non-renewable natural resource most used by humans. Many industrial activities use petroleum as energy source or raw material for thousands of substances and products of daily use [1]-[4]. Fossil fuel deposits are not equally distributed on the globe, but its demand is high especially in most industrialized countries, so the international transport across the world is required mainly by ship. Consequently, this excessive consumption of oil generates negative impacts on humans and environment, indirectly, either by CO₂ emissions, or directly, by possible crude oil spills and/or its derivatives [5] [6].

*Corresponding author.

How to cite this paper: Reyes, C.Y., Moreira, Í.T.A., Oliveira, D.A.F., Medeiros, N.C., Almeida, M., Wandega, F., Soares, S.A.R. and Oliveira, O.M.C. (2014) Weathering of Petroleum Biomarkers: Review in Tropical Marine Environment Impacts. *Open Access Library Journal*, 1: e1004. <http://dx.doi.org/10.4236/oalib.1101004>

Weathering, is a natural defense mechanism in ecosystems [5] [6], and it acts like the main remediation process for areas affected by the components of crude oil [7]-[10]. Knowledge of the residence time, weathering and degradation routes of a particular type of petroleum provides relevant information concerning the remediation process in case of spills [10]-[14]. The most recent studies report the mechanisms involved in degradation of oil, and it is well known that each type of oil has unique steps in its degradative process. They are not only associated with the physicochemical characteristics of the oil, but also highly influenced by the bio-physical-geochemical factors around the impacted area [1] [10] [14]-[18].

In exploration geochemistry, weathering is one of the factors that influence the quality of the stored oil in reservoirs [1]-[3] [7] [9] [19]-[21]. Weathering begins acting in depositional environment, during burial, influencing the quality of kerogen [2] and also promoting the "oxidation" of the residual kerogen (inertinite type) which is feasible and gas source. In the reservoirs, weathering processes are responsible for the loss of light components of oil, generating an increase of heavy fractions and viscosity and a decrease of fluidity, which make the oil difficult to be recovered [1]-[9] [16] [22]-[25].

This manuscript proposes a review, about the weathering of biomarker of petroleum and the parameters frequently used to monitor and evaluate this process, for different types of crude oil.

2. Weathering Process

Weathering is regulated by physical, chemical and biological processes, which act on the geological material throughout time and depend on the nature of the environment in which such material is introduced [5] [14] [19]. The interaction between these processes and the geological material generates a weathered product, *i.e.*, the geological material and mass modified [26]. The petroleum compounds, such as hydrocarbons, biomarkers and other substances [3] [20] [27], can also be weathered, degraded or altered physical and geochemically by biotic and abiotic factors [1] [18] [28] [29] still in the reservoir rock, during the processes of exploration and/or transport and possible spills [5] [12].

Petroleum weathering in marine environments [15] [19] [22] [30] [31] (or involving water as means physical contact) includes processes like adsorption, biodegradation [23], dispersion, dissolution, emulsification, spreading, evaporation, photo-oxidation (Table 1) [1] [5] [12] [32] acting synergistically, decomposing, deteriorating, oxidizing or weathering the crude oil (Figure 1) [1] [33]-[40]. There is also a special case of adsorption processes, where the oil or his derivatives aggregate on the material particles suspended in the column water, called OSA (Suspended Particulate Material Oil-Aggregates).

The time and intensity of action of each process can differ and depend mainly on the physical and geochemical characteristics of the oil spilled [1] [10]. Thus, each phenomenon depends intrinsically on the pre-existence of other to promote the degradation or attenuation of an oil patch in the environment [12] [15] [29] [41].

The physico-chemical characteristics of oil can change depending on its stage of maturation or degradation. The American Petroleum Institute (API) has established a standard hydrometric scale (API gravity) to classify the oils and its derivatives [41]. The API gravity is a physical property that relates the density and the fluidity of a crude oil. This property is directly related to their geochemical composition, which will directly influence the weathering processes and the residence time of a given oil into the ecosystem. The Figure 2 presents the behavior for different kind of petroleum. For example, for light crude oils, with higher API gravity (Group 1), present a short weathering time, which reach no more than some weeks. However, in oils with low API gravity, less than 25 (Group 4), the weathering time can take decades because the predominance of fractions of higher chemical complexity and molecular weights, such as resins and asphaltenes, which are practically unalterable by weathering processes, and cause, therefore, a significant environmental impact [1] [5] [19] [26] [31] [42] [43].

The Table 2 present a classification for different oils, according to their density (API gravity) and composition for some international agencies related to the oil industry.

3. Biomarkers

Geochemical biomarkers, also known as molecular markers or geochemical fossils, are complex and stable organic molecules, which is present in oils and can be analyzed, identified and quantified [1] [44]. These molecules are derived from the cell membrane of alive organisms (prokaryotic or eukaryotic), so they are called precursor and have a high degree of specificity [45]. The similarity between biomarkers and their precursor molecules (synthesized by alive organisms) and the relation between different biomarkers provide information about

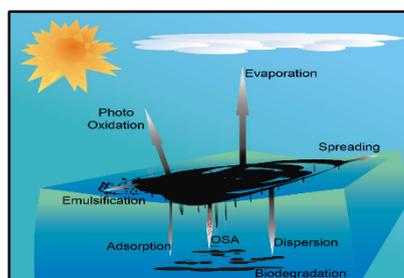
Table 1. Weathering process associated with the oil spill in marine environments.

Process	Type	Mechanism and/or Reaction	Effect
Adsorption	Physical-chemical	Electrostatic interactions	Adhesion of oil components to suspended particulate matter and OSA [5] [36].
Biodegradation	Biochemical	Oxidation/decomposition by microorganisms	Modification of physical-chemical properties of molecules [1] [5] [11] [17] [31] [36].
Dispersion	Physical	Water turbulence	Break-up the oil patch into droplets [5] [36].
Dissolution	Physical-chemical	Water temperature and turbulence	Solubilization of petroleum compounds, especially those with low molecular weight and size [5] [36].
Emulsification	Physical-chemical	Water temperature and turbulence	Formation of double or triple emulsions, i.e., tiny oil droplets (disperse phase) in water (continuous phase), forming a metastable mixture [5] [36].
Spreading	Physical	Action of winds, tides, waves and currents	Oil patch expansion. If the petroleum has light composition, the spread of the patch is easier [5] [36].
Evaporation	Physical-chemical	Water temperature and turbulence	Volatilization of oil compounds [1] [5] [36].
Photo-oxidation	Physical-chemical	Action of light, especially ultraviolet radiation, and oxygen	Break oil constituents in simple molecules [1] [5] [32] [36].

Table 2. API gravity classification by different world agencies.

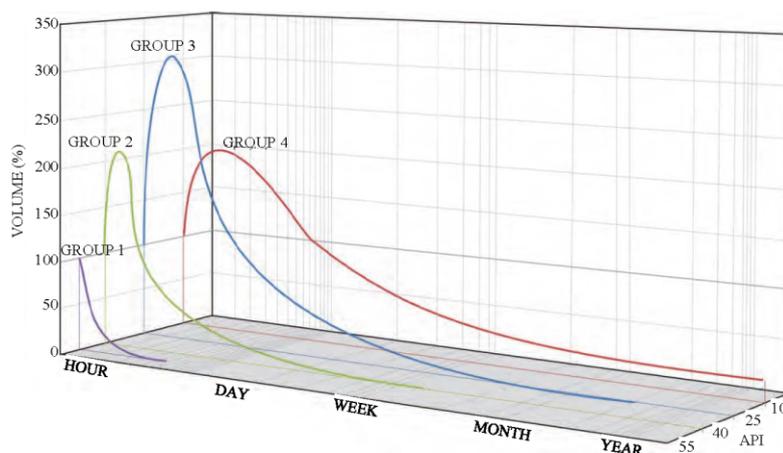
Agency	Grau API			
	Light	Medium	Heavy	Ultra Heavy
Alberta Government/Canada ¹	≥34.0	25.0 - 34.0	10.0 - 25.0	≤10.0
US Department of Energy ²	≥35.1	25.0 - 35.1	10.0 - 25.0	≤10.0
Organization of the Petroleum Exporting Countries (OPEC) ³	≥32.0	26.0 - 32.0	10.5 - 26.0	≤10.5
Petrobras Offshore ⁴	≥32.0	19.0 - 32.0	14.0 - 19.0	≤14.0
Petrobras Onshore ⁴	≥32.0	18.0 - 32.0	13.0 - 18.0	≤13.0
ANP/Brasil ⁵	≥31.1	22.3 - 31.1	12.0 - 22.3	≤12.0
American Petroleum Institute (API) ⁶	≥30.0 Basically 15% alkanes and 25% alkanes cycle	22.0 - 30.0 Alkanes and 25% to 30% hydrocarbons	10.0 - 22.0 Aromatic hydrocarbons	≤10.0 Long chain hydrocarbons (higher than pentane)

Source: 1: Governo do Estado de Alberta, Canada, <http://www.gov.ab.ca>; 2: Departamento de Energia dos Estados Unidos, <http://www.energy.gov>; 3: OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries), <http://www.opec.org>; 4: Petróleos Brasileiros S. A., <http://www.petrobras.com.br>; 5: Agência Nacional de Petróleo, <http://www.anp.gov.br>; 6: American Petroleum Institute, <http://www.api.org>.



Source: Modified from No. 6 Fuel Oil (Bunker C) Spills, NOAA's National Ocean Service, 2006.

Figure 1. Weathering process associated to petroleum spill in marine environment.



Source: <http://www.itopf.com/marine-spills/fate/models/index.html>, 2014.

Figure 2. Residence time of petroleum in marine environment according to its API grade.

the organic matter source, paleo environmental characteristics, thermal evolution degree, oil identification (fingerprint) and rock-oil, oil-oil and rock-rock ratio [46]-[48]. However, the separated information is not absolutely reliable; it requires the largest number of possible relations to obtain a good interpretation [1] [9] [28] [31] [44] [45] [49]-[51].

Therefore, petroleum biomarkers are the components of most geochemical interest because they allow to define the factors genetics of each oil [1] [22] [23] [47] [52]. The petroleum biomarkers more commonly used in geochemistry are branched, cyclic and alkylated cyclalkanes, like pristane (C_{19} ; 2,6,10,14-tetramethylpentadecane) and phytane (C_{20} ; 2,6,10,14-tetramethyl hexane), for acyclic alkanes [1]. Cyclic saturated biomarkers include tricyclic, tetracyclic as the C_{27} , C_{28} and steranes C_{29} (cholestane, ergostane and stigmastane respectively, so-called diamondoid). Pentacyclics [53], such as C_{30} -hopane, are the most abundant biomarkers in oil, and they are followed by gammacerane, the homologous series of homohopanes and norhopanes (T_s , T_m) [18] [54] [55], and others [1] (Table 3).

Molecules of biological origin such as biomarkers exhibit stereoisomerism [1] [7] [9] [54] [55], *i.e.*, isomers exhibit same formula and molecular weight, but differ in spatial arrangements of their atoms [55]. The same occurs for homologous series of petroleum biomarkers, which present isomers S, R, *aaa*, *ab β* , *$\beta\beta\beta$* , for hydrogen bound to a particular(s) carbon(s) in the biomarker. These variations are according to their origin, geochemical maturity degree or degradation level [1] [54] [56] [57]. The C_{29} sterane epimers are examples; they are used as paleotemperature or geochemical maturity parameters (Figure 3) [57]. In environmental geochemistry, stereoisomerism can be used to estimate degradation level (weathering) of crude oil or assessing remediation processes in areas impacted by petroleum activities [1] [9] [10] [44].

Another important petroleum biomarker is chemically classified as aromatic hydrocarbon [1] [8], can be used as indicators of input of organic matter, to assess the maturity level or environmental applications, or also to assess the source and composition of these compounds in a contaminated ecosystem [1] [56] [58]. Geochemically the poliaromatic hydrocarbon (PAH) may have different sources [59]. When originate from incomplete combustion processes and include molecules with up to six aromatic rings, the source is called pyrolytic. Petrogenic source correspond to aromatic compounds of higher molecular weight and it includes the pyrolytic. Due to the PAHs physicochemical characteristics, they are considered priority pollutant substances by global control agencies [56] [59] (Table 4). According to the classification and the legislative rules, hydrocarbons with 16 or 32 aromatic hydrocarbons should be monitored, because some of them can be carcinogenic and very dangerous for human healthy and the environmental.

Table 3. Examples of tricyclic, tetracyclic, and pentacyclic saturated biomarkers [1].

Biomarker Type	Biomarker Name	Molecular Formula Minimum	Molecular Structure
Tricyclic	Pimarane	C ₁₇ H ₃₀	
	Phytolite	C ₁₉ H ₃₄	
	C ₃₀ -Tricyclohexaprenane	C ₃₀ H ₅₀	
	Kaurane	C ₂₀ H ₃₄	
	C ₂₄ Secohopane	C ₂₄ H ₄₂	
Tetracyclic	Colestane	C ₂₇ H ₄₈	
	Ergostane	C ₂₈ H ₅₀	
	Fstigmastane	C ₂₉ H ₅₂	
	Diacolestane	C ₂₇ H ₄₈	
	C ₃₀ Hopane	C ₃₀ H ₅₂	
Pentacyclic	Gammacerane	C ₃₀ H ₅₂	
	28,30-Bisnophane	C ₂₈ H ₄₈	
	25,28,30-Trisnophane	C ₂₇ H ₄₆	

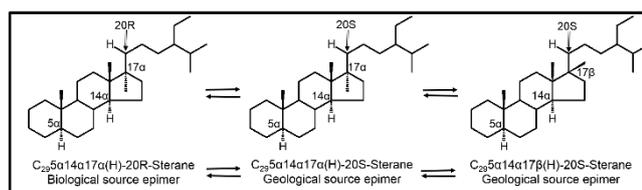
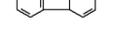
**Figure 3.** Stereoisomerism of C₂₉ steranes [1].

Table 4. Priority PAHs indicating the number of aromatic rings, the molecular formula minimum, molecular mass, and the associated health risks.

Source	PAH	Rings*	Molecular Formula Minimum	Molecular Mass [g/Mol]	Health Risk (NOAA)	Molecular Structure	
Petrogenic	1	Naphthalene	2	C ₁₀ H ₈	128.19	Not carcinogenic	
	2	Acenaphthylene	3	C ₁₂ H ₈	150.20	-	
	3	Acenaphthene	3	C ₁₂ H ₁₀	154.21	-	
	4	Fluorene	3	C ₁₃ H ₁₀	166.20	Not carcinogenic	
	5	Phenanthrene	3	C ₁₄ H ₁₀	178.20	Not carcinogenic	
	6	Anthracene	3	C ₁₄ H ₁₀	178.20	Not carcinogenic	
	7	Fluoranthene	4	C ₁₆ H ₁₀	202.30	-	
	8	Pirene	4	C ₁₆ H ₁₀	202.30	Not carcinogenic	
Pyrolytic	9	Benzo (a) anthracene	4	C ₁₈ H ₁₂	228.30	Carcinogenic	
	10	Crisene	4	C ₁₈ H ₁₂	228.30	Weakly carcinogenic	
	11	Benzo (b) fluoranthene	5	C ₂₀ H ₁₂	252.32	Weakly carcinogenic	
	12	Benzo (k) fluoranthene	5	C ₂₀ H ₁₂	252.32	-	
	13	Benzo (a) pirenene	5	C ₂₀ H ₁₂	252.32	Strongly carcinogenic	
	14	Indeno (1,2,3-cd) pirenene	6	C ₂₂ H ₁₂	276.34	Carcinogenic	
	15	Dibenzo (a,h) anthracene	5	C ₂₂ H ₁₄	278.35	Strongly carcinogenic	
	16	Benzo (g,h,i) perylene	6	C ₂₁ H ₁₆	268.36	Not carcinogenic	

Source: Modified from Veiga, 2003.

3.1. Weathering Biomarker

Oil weathering can be assessed in three different ways: 1) by the presence or absence of oil compounds and biomarkers [60]; 2) by the oil relative molecular abundance; 3) parametrically, using relations between heights, areas or concentrations of biomarkers and/or compounds of geochemical interest [31] [61] [62]. Weathering processes affect the status of different biomarkers and crude oil compounds [1] [60] and its molecular abundance over indicates deterioration, degradation or weathering level and residence time of certain petroleum. The **Figure 4**, show some biochemical reactions that occur in the weathering process for biomarker of petroleum. This reaction includes hydrolysis (chemical oxidation and reduction), cracking, metabolization, free radicals formation and others.

3.2. Biomarker Analyses

Analytically, biomarkers are detected by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), using single ion monitoring (SIM) [1] [27] [31] [42] [56] [62] [63]. Is monitoring ion mass-charge m/z 169 and m/z 197 to pristane and phytane, m/z 177 and m/z 191 for homologous series of tricyclic, for C₃₀-hopane (**Figure 5(a)**), T_s and T_m hopanes, oleanane, gammacerane, and homohopane homologous series (C₃₁-C₃₅) [1] [54] [57] [62] [63]. Steranes are monitored by ions at m/z 217 and m/z 218 (**Figure 5(b)**) [1].

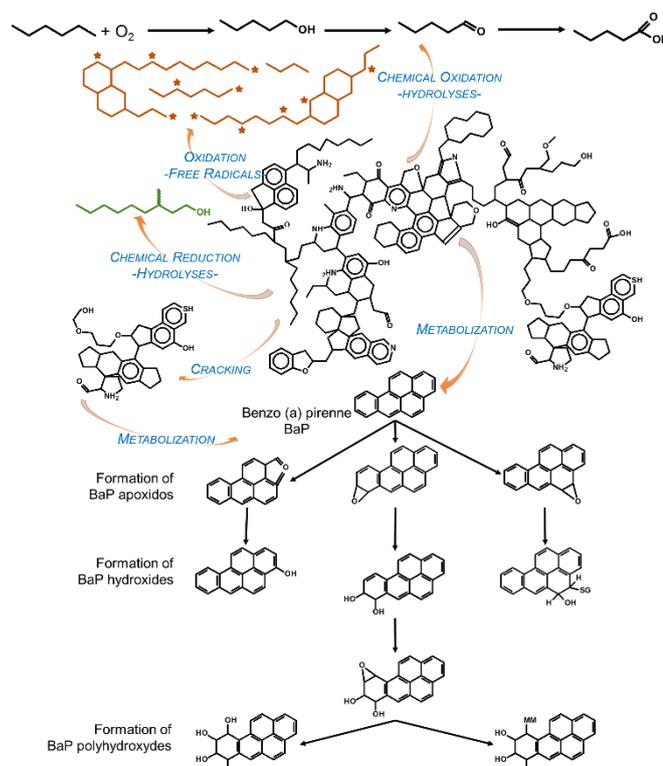


Figure 4. Biomarker weathering and compounds for a sample of petroleum.

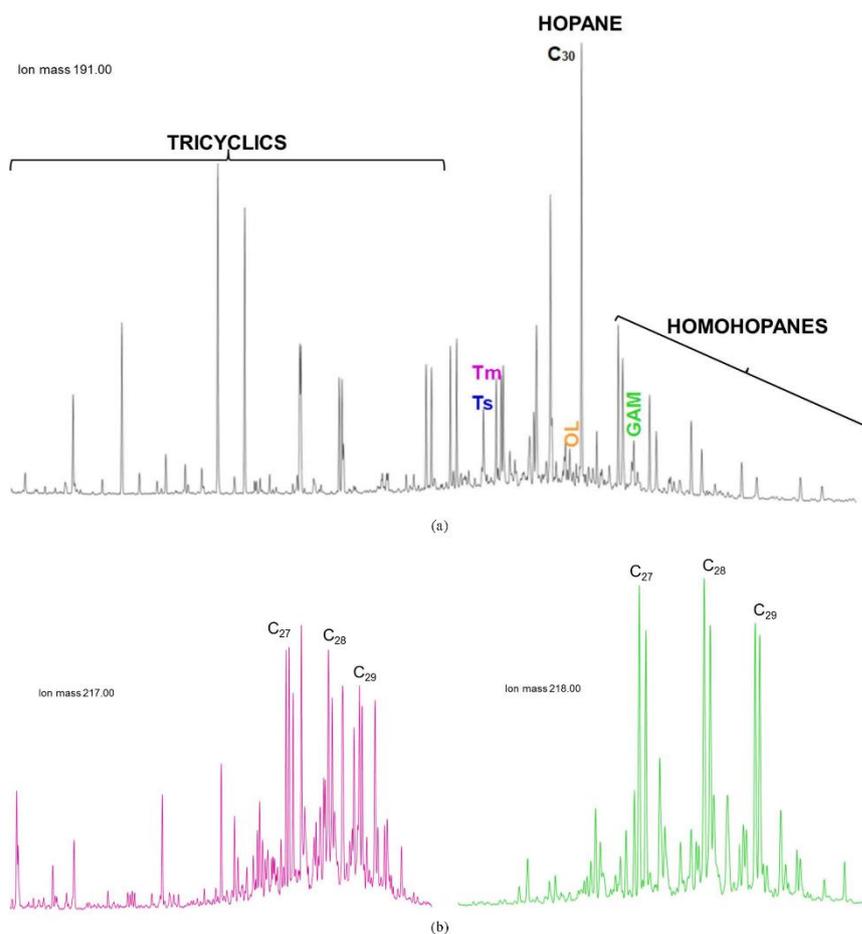


Figure 5. Fragments for biomarker of petroleum monitoring for GC-MS in SIM mode. (a) Ion fragment m/z 191 for petroleum biomarkers: tricyclic homologous series, T_s, T_m, C₃₀-hopane, gammacerane and homologous series of C₃₁ to C₃₅ homohopanes. T_s: C₂₇18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane. T_m: C₂₇17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane; (b) Fragment ions m/z 217 and m/z 218 for C₂₇, C₂₈, and C₂₉ steranes.

3.3. Weathering Biomarker Parameters

Parametrically, the values evaluated in petroleum weathering are the ratios between pristane/C₁₇, phytane/C₁₈, pristane/fitane [1] [64], depletion percentage, %C₂₇, C₂₈, C₂₉-steranes, C₃₀-hopane/gammacerane index, T_s/T_m, stereoisomery index C₂₉-steranes and 22R/22S-homohopane [1] [37] [54] [57]. Some equations are used to assess these relations, and thus estimate the degradation level or weathering of crude oil (Equations (1), (2), (3) and (4)). There are several important parameters that must be calculated in order to check and interpreting the overall weathering process [37] [54] [56] [60] [65]-[67].

The depletion percentage evaluates the time the decrease in molecular abundance of specific biomarker, based on the relative abundance of C₃₀-hopano. Where the initial biomarker concentration of interest (A₀); are measure by the ratio of the initial concentration of C₃₀-hopane (H₀) at time initial (0). After the spill of the weathered is calculate by the ratio biomarker of interest concentration at time (A_t) and the concentration the C₃₀-hopane (H_t) (Equation (1)) [30].

$$\% \text{Depletion} = \left(\frac{A_0}{H_0} - \frac{A_t}{H_t} \right) * 100 \quad (1)$$

The steranes percentage of C₂₇, C₂₈ and C₂₉-steranes, estimate the weathering process or maturate index for determinate steranes and can be determined by the ratio of esterano study and sum of C₂₇, C₂₈ and C₂₉ steranes. It is calculated by substituting the %C₂₈-sterane and %C₂₉-sterane (Equation (2)) [1] [33] [54].

$$\%C_{27}(\text{sterane}) = \frac{C_{27}}{C_{27} + C_{28} + C_{29}} * 100 \quad (2)$$

The T_s/T_m index possibility the assess input matter, maturity and degradation or weathering. Peters and collages (2005), describe that for particulars cases, T_m is more easy degradable then T_s, so the T_s/T_m Index increase with the weathering process (Equation (3)) [1] [33] [54].

$$T_s/T_m \text{ Index} = \frac{T_s}{T_s + T_m} \quad (3)$$

Stereoisomerism steranes index determining levels of maturate, degradation, or weathering for mixture racemic the steranes (Figure 3) [1] [33].

$$C_{29}\text{-sterane Index} = \frac{C_{29}^{aaa}(H) - 20S}{C_{29}^{aaa}(H) - 20S + C_{29}^{aaa}(H) - 20R} \quad (4)$$

Aromatic biomarkers can be parametrically assessed through different equations in accordance with the aromatic compounds monitored and geochemical interests [1] [8] [24] [33] [48] [68] [69]. Peters *et al.* (2005) and Veiga (2003) broadly describe the geochemical and parametric use of these compounds.

The data generated will be analyzed in comparison with literature data, and also analyzed statistically, based on the Multivariate Statistics applied to environmental studies and research [39] [65] [66]. Besides the use of descriptive statistical analyzes to achieve the proposed goal will be used the *Statistica* program for *Windows*, version 7.0 of the *Statsoft* Inc. for statistical analysis. Thus, the steps carried out in the statistical treatment of the data will be as following [1] [56] [57] [60]-[63] [65] [66] [70]-[72].

4. Limitation of the Study

For aromatic compounds, this review focused on the environmental purpose of the PAHs, more than in the aspect related to the derivative geochemistry description of their molecular abundance in particular oil.

5. Conclusion

Assessment, monitoring, and modeling of weathering processes associated with petroleum biomarkers are important tools for geochemistry of petroleum and environment. This allows predicting, with relative certainty, the residence time and what kind of compounds was generated during a probable oil spill, and indicates which kind of technology would be more appropriated to rapidly recover an impacted area or ecosystem. In a scientific view, this study provides technical-scientific knowledge, innovation base needed in processes associated with the petroleum industry and environmental impact studies.

Acknowledgements

The authors thank the technical team from the NEA (Núcleo de Estudos Ambientais) by the constant support and collaboration in analytical processes and professional areas. We also thank the CNPq, FABESB, FAPEX agencies, and geosciences institute/Federal University of Bahia—IGEO/UFBA by the finance generated for this

research development, represented in fellowships, reagents, and laboratory materials.

References

- [1] Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. (2005) *The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, Volume 2*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [2] Tissot, B.P. and Welte, D.H. (1982) *Petroleum Formation and Occurrence. A New Approach to Oil and Gas Exploration*. Tomos I y II. Consejo Nacional De Ciencia y Tecnología, México.
- [3] Cortes, J.E., Niño, J.E., Polo, J.A., Tobo, A.G., Gonzalez, C. and Sichoque, S.C. (2013) Molecular Organic Geochemistry of the Apiay Field in the Llanos Basin, Colombia. *Journal of South American Earth Sciences*, **47**, 166-178. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2013.07.007>
- [4] Uhler, A.D., Stout, S.A. and Douglas, G.S. (2007) Chemical Heterogeneity in Modern Marine Residual Fuel Oils. *Oil Spill Environmental Forensics*, **Cap. 10**, 727-348.
- [5] NOAA's National Ocean Service.
- [6] Price, D.G. (1995) Weathering and Weathering Processes. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, **28**, 243-252. <http://dx.doi.org/10.1144/GSL.QJEGH.1995.028.P3.03>
- [7] Alberdi, M., Moldowan, J.M., Peters, K.E. and Dahl, J.E. (2001) Stereoselective Biodegradation of Tricyclic Terpanes in Heavy Oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela. *Organic Geochemistry*, **32**, 181-191. [http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00130-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00130-3)
- [8] Barakat, A.O., Quian, Y., Kim, M. and Kennucutt II, M.C. (2001) Compositional Changes of Aromatics Steroid Hydrocarbons in Naturally Weathered Oil Residual in the Egyptian Western Desert. *Environment Forensics*, **3**, 219-225. <http://dx.doi.org/10.1080/713848375>
- [9] Peters, K.E. and Moldowan, J.M. (1991) Effects of Source, Thermal Maturity, and Biodegradation on the Distribution and Isomerization of Homohopanes in Petroleum. *Organic Geochemistry*, **17**, 47-51. [http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90039-M](http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(91)90039-M)
- [10] Wang, Z.D., Yang, C., Fingas, M., Hollebone, B., Yim, U.H. and Oh, J.R. (2007) Petroleum Biomarker Fingerprinting for Oil Spill Characterization and Source Identification. *Oil Spill Environmental Forensics*, **Cap. 3**, 73-146. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-012369523-9.50007-0>
- [11] Oudot, J., Merlinb, F.X. and Pinvidic, P. (1998) Weathering Rates of Oil Components in a Bioremediation Experiment in Estuarine Sediments. *Marine Environmental Research*, **45**, 113-125. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-1136\(97\)00024-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-1136(97)00024-X)
- [12] Yang, Z.Y., Hollebone, B.P., Wang, Z.D., Yang, C. and Landriault, M. (2013) Effect of Storage Period on the Dominant Weathering Processes of Biodiesel and Its Blends with Diesel in Ambient Conditions. *Fuel*, **104**, 342-350. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.001>
- [13] Cai, M.M., Yao, J., Yang, H.J., Wang, R.X. and Masakorala, K. (2013) Aerobic Biodegradation Process of Petroleum and Pathway of Main Compounds in Water Flooding Well of Dagang Oil Field. *Bioresour. Technology*, **144**, 100-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.082>
- [14] Ron, E.Z. and Rosenberg, E. (2014) Enhanced Bioremediation of Oil Spills in the Sea. *Current Opinion in Biotechnology*, **27**, 191-194. <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2014.02.004>
- [15] Barakat, A.O., Qianb, Y.R., Kimb, M. and Kennicutt, M.C. (2001) Chemical Characterization of Naturally Weathered Oil Residues in Arid Terrestrial Environment in Al-Alamein, Egypt. *Environment International*, **27**, 291-310. [http://dx.doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00060-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00060-5)
- [16] Bowden, S.A., Farrimond, P.S., Colin, E. and Love, G.D. (2006) Compositional Differences in Biomarker Constituents of the Hydrocarbon, Resin, Asphaltene and Kerogen Fractions: An Example from the Jet Rock (Yorkshire, UK). *Organic Geochemistry*, **37**, 379-383.
- [17] Gallego, J.R., Sierra, C., Villa, R., Peláez, A.I. and Sánchez, J. (2010) Weathering Processes Only Partially Limit the Potential for Bioremediation of Hydrocarbon-Contaminated Soils. *Organic Geochemistry*, **41**, 896-900. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.04.021>
- [18] Bennett, B., Fustic, M., Farrimond, P., Huang, H.P. and Larter, S.R. (2006) 25-Norhopanes: Formation during Biodegradation of Petroleum in the Subsurface. *Organic Geochemistry*, **37**, 787-797. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.03.003>
- [19] ITOPE. International Tanker Owners Pollution Federation Limited.
- [20] Cortes, J.E., Rincon, J.M., Jaramillo, J.M., Philp, R.P. and Allen, J. (2010) Biomarkers and Compound-Specific Stable Carbon Isotope of *n*-Alkanes in Crude Oils from Eastern Llanos Basin, Colombia. *Journal of South American Earth Sciences*, **29**, 198-213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2009.03.010>

- [21] Hackley, P.C., Ryder, R.T., Trippi, M.H. and Alimi, H. (2013) Thermal Maturity of Northern Appalachian Basin Devonian Shales: Insights from Sterane and Terpane Biomarkers. *Fuel*, **106**, 455-462. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.032>
- [22] Marynowski, L., Kurkiewicz, S., Rakociński, M. and Simoneit, B.R.T. (2011) Effects of Weathering on Organic Matter: I. Changes in Molecular Composition of Extractable Organic Compounds Caused by Paleoweathering of a Lower Carboniferous (Tournaisian) Marine Black Shale. *Chemical Geology*, **285**, 144-156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.04.001>
- [23] Marynowski, L., Szeleg, E., Jędrysek, M.O. and Simoneit, B.R.T. (2011) Effects of Weathering on Organic Matter Part II: Fossil Wood Weathering and Implications for Organic Geochemical and Petrographic Studies. *Organic Geochemistry*, **42**, 1076-1088.
- [24] Netto, A.D.P., Moreira, J.C., Ana D., Elisa, X.O., Arbilla, G., Ferreira, L.F.V., Oliveira, A.S. and Berek, J. (2000) Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma revisão metodológica. *Química Nova*, **23**, 765-773. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-4042200000600010>
- [25] Harayama, S., Kishira, H., Kasai, Y. and Shutsubo, K. (1999) Petroleum Biodegradation in Marine Environments. *Journal Molecular Microbiology Biotechnology*, **1**, 63-70.
- [26] Price, D.G. (1995) Weathering and Weathering Processes. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, **28**, 243-252. <http://dx.doi.org/10.1144/GSL.QJEGH.1995.028.P3.03>
- [27] Kiepper, A.P., Casilli, A. and Azevedo, D.A. (2014) Depositional Paleoenvironment of Brazilian Crude Oils from Unusual Biomarkers Revealed Using Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time of Flight Mass Spectrometry. *Organic Geochemistry*, **70**, 62-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.03.005>
- [28] Philp, R.P., Allen, J. and Kuder, T. (2002) The Use of the Isotopic Composition of Individual Compounds for Correlating Spilled Oils and Refined Products in the Environment with Suspected Sources. *Environmental Forensics*, **3**, 341-348. <http://dx.doi.org/10.1006/enfo.2002.0104>
- [29] Joo, C., Shim, W.J., Kim, G., Ha, S.Y., Moonkoo, A., Kima, J.G., Kim, E., Beom, J., Seung, W., Kim, Y.-O. and Yim, U.H. (2013) Mesocosm Study on Weathering Characteristics of Iranian Heavy Crude Oil with and without Dispersants. *Journal of Hazardous Materials*, **248-249**, 37-46.
- [30] Braddock, J.F., Lindstrom, J.E. and Prince, R.C. (2003) Weathering of a Subarctic Oil Spill over 25 Years: The Caribou-Poker Creeks Research Watershed Experiment. *Cold Regions. Science and Technology*, **37**, 11-23.
- [31] Faksness, L.-G., Brandvik, P.J., Daae, R.L., Leirvik, F. and Borseth, J.F. (2011) Large-Scale Oil-in-Ice Experiment in the Barents Sea: Monitoring of Oil in Water and Metocean Interactions. *Marine Pollution Bulletin*, **62**, 976-984. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.02.039>
- [32] Radović, J.R., Aeppli, C., Nelson, R.K., Jimenez, N., Reddy, C.M., Bayona, J.M. and Albaigés, J. (2014) Assessment of Photochemical Processes in Marine Oil Spill Fingerprinting. *Marine Pollution Bulletin*, **79**, 268-277.
- [33] Burns, K.A., Codi, S. and Duke, N.C. (2000) Gladstone, Australia Field Studies: Weathering and Degradation of Hydrocarbons in Oiled Mangrove and Salt Marsh Sediments with and without the Application of Experimental Bioremediation Protocol. *Marine Pollution Bulletin*, **41**, 392-402.
- [34] Cai, M.M., Yao, J., Yang, H.J., Wang, R.X. and Masakorala, K. (2013) Aerobic Biodegradation Process of Petroleum and Pathway of Main Compounds in Water Flooding Well of Dagang Oil Field. *Bioresource Technology*, **144**, 100-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.082>
- [35] Cassia, O.F., Claudia, H., Wagener, A.L.R. and Scofield, A.L. (2008) Origin and Degradation of Hydrocarbons in Mangrove Sediments (Rio de Janeiro, Brazil) Contaminated by an Oil Spill. *Organic Geochemistry*, **39**, 289-307.
- [36] Fonseca, S.A.R. (2009) Análise De estratégias de contingência ao derramamento de óleo: Estudo de caso do Campo de Golfinho, Espírito Santo—Brasil. 2009. Monografia: Graduação em Oceanografia do Departamento de Oceanografia e Ecologia. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Humanas e Naturais. Departamento de Oceanografia e Ecologia. Graduação em Oceanografia, Vitória.
- [37] Burns, K.A., Codi, S., Pratt, C. and Duke, N.C. (1999) Weathering of Hydrocarbons in Mangrove Sediments: Testing the Effects of Using Dispersants to Treat Oil Spills. *Organic Geochemistry*, **30**, 1273-1286. [http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00101-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00101-1)
- [38] Fernández-Varela, R., Andradea, J.M., Muniateguía, S., Prada, D. and Ramírez-Villalobos, F. (2009) The Comparison of Two Heavy Fuel Oils in Composition and Weathering Pattern, Based on IR, GC-FID and GC-MS Analyses: Application to the Prestige Wreckage. *Water Research*, **43**, 1015-1026. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.047>
- [39] Fingas, M.F. (1995) A Literature Review of the Physics and Predictive Modelling of Oil Spill Evaporation. *Journal of Hazardous Materials*, **42**, 157-175. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894\(95\)00013-K](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894(95)00013-K)
- [40] López, L. (2013) Study of the Biodegradation Levels of Oils from the Orinoco Oil Belt (Junin Area) Using Different

- Biodegradation Scales. *Organic Geochemistry*, **66**, 60-69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.10.014>
- [41] API. American Petroleum Institute. <http://www.api.org/>
- [42] Barakat, A.O., Mostafa, A.R., Qian, Y.R. and Kennicutt, M.C. (2002) Application of Petroleum Hydrocarbon Chemical Fingerprinting in Oil Spill Investigations-Gulf of Suez, Egypt. *Spill Science & Technology Bulletin*, **7**, 229-239. [http://dx.doi.org/10.1016/S1353-2561\(02\)00039-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1353-2561(02)00039-7)
- [43] Esler, D., Ballachey, B.E., Trust, K.A., Iverson, S.A., Reed, J.A., Miles, A.K., Henderson, J.D., Woodin, B.R., Stegeman, J.J., Meadie, M., Mulcahy, D.M. and Wilson, B.W. (2011) Cytochrome P4501A Biomarker Indication of the Timeline of Chronic Exposure of Barrow's Goldeneyes to Residual Exxon Valdez Oil. *Marine Pollution Bulletin*, **62**, 609-614. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.11.015>
- [44] Wang, Z.D., Yang, C., Kelly-Hooper, F., Hollebone, B.P., Peng, X., Brown, C.E., Landriault, M., Sun, J. and Yang, Z. Forensic Differentiation of Biogenic Organic Compounds from Petroleum Hydrocarbons in Biogenic and Petrogenic Compounds Cross-Contaminated Soils and Sediments. *Journal of Chromatography*, **1216**, 1174-1191.
- [45] Brooks, J.J. and Summons, R.E. (2003) Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life. *Tratise on Geochemistry*, **8**, 63-115. <http://dx.doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/08127-5>
- [46] Nazir, A. and Fazeelat, T. (2014) Petroleum Geochemistry of Lower Indus Basin, Pakistan: I. Geochemical Interpretation and Origin of Crude Oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **122**, 173-179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2014.07.008>
- [47] Xiao, F., Liu, L.F., Zhang, Z.H., Wu, K.J., Xu, Z.J. and Zhou, C.X. (2014) Conflicting Sterane and Aromatic Maturity Parameters in Neogene Light Oils, Eastern Chepaizi High, Junggar Basin, NW China. *Organic Geochemistry*, **76**, 48-61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.07.014>
- [48] Barbanti, S.M., Moldowan, J.M., Watt, D.S. and Kolaczowska, E. (2011) New Triaromatics Steroids Distinguish Paleozoic from Mesozoic Oil. *Organic Geochemistry*, **42**, 409-424. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.02.007>
- [49] Barakat, A.O., Mostafa, A.R., Rullkötter, J. and Hegaz, A.R. (1999) Application of a Multimolecular Marker Approach to Fingerprint Petroleum Pollution in the Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin*, **38**, 535-544. [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)00110-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00110-6)
- [50] Bence, A.E., Page, D.S. and Boehm, P.D. (2007) Advances in Forensic Techniques for Petroleum Hydrocarbons: The Exxon Valdez Experience. *Oil Spill Environmental Forensics*, **2007**, 449-487.
- [51] Boehm, P.D., Douglas, G., Burns, S.W.A., Mankiewicz, P.J., Page, D.S. and Bence, A.E. (1997) Application of Petroleum Hydrocarbon Chemical Fingerprinting and Allocation Techniques after the Exxon Valdez Oil Spill. *Marine Pollution Bulletin*, **34**, 599-613. [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X\(97\)00051-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(97)00051-9)
- [52] Wu, Y.Q., Xia, Y.Q., Wang, Y.L., Lei, T.Z., Chang, J. and Wang, Y.X. (2013) Distribution and Properties of Biomarkers in Severely Biodegraded Crude Oil of Gudao Reservoir, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **103**, 97-105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2013.02.003>
- [53] Nytoft, H.P. and Bojesen-Koefoed, J.A. (2001) 17 α ,21 α (H)-Hopanes: Natural and Synthetic. *Organic Geochemistry*, **32**, 841-856. [http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00028-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00028-6)
- [54] Bost, F.D., Frontera-Suau, R., McDonald, T.J., Peters, K.E. and Morris, P.J. (2001) Aerobic Biodegradation of Hopanes and Norhopanes in Venezuelan Crude Oils. *Organic Geochemistry*, **32**, 105-114. [http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00147-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00147-9)
- [55] Peters, K.E., Moldowan, J.M., Lacroce, M.V. and Kubicki, J.D. (2014) Stereochemistry, Elution Order and Molecular Modeling of Four Diaergostanes in Petroleum. *Organic Geochemistry*, **76**, 1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.07.008>
- [56] Mulabagal, V., Yin, F., John, G.F., Hayworth, J.S. and Clement, T.P. (2013) Chemical Fingerprinting of Petroleum Biomarkers in Deepwater Horizon Oil Spill Samples Collected from Alabama Shoreline. *Marine Pollution Bulletin*, **70**, 147-154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.026>
- [57] Peters, K.E. (2000) Petroleum Tricyclic Terpanes: Predicted Physicochemical Behavior from Molecular Mechanics Calculations. *Organic Geochemistry*, **31**, 497-507. [http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00029-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00029-2)
- [58] Turner, R.E., Overton, E.B., Meyer, B.M., Miles, M.S. and Hooper-Bui, L. (2014) Changes in the Concentration and Relative Abundance of Alkanes and PAHs from the Deepwater Horizon Oiling of Coastal Marshes. *Marine Pollution Bulletin*, **86**, 291-297. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.003>
- [59] Veiga, I.G. (2003) Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos/Bahia. Dissertação: Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração. Universidade Estadual do Norte Fluminense—UENF. Laboratório de Engenharia e Exploração e Petróleo—LENEP. Macaé—RJ. Dezembro-2003.
- [60] Wang, Z. and Stout, S.A. (2007) Oil Spill Environmental Forensics. Fingerprint and Source Identification. Academic

Press, Waltham.

- [61] Douglas, G.S., Emsbo-Mattingly, S.D., Stout, S.A., Uhler, A.D. and McCarthy, K.J. (2007) Chemical Fingerprinting Methods. In: Murphy, B. and Morrison, R., Eds., *Introduction to Environmental Forensics*, Academic Press, New York, 311-469.
- [62] Wang, C.Y., Chen, B., Zhang, B.Y., He, S.J. and Zhao, M.M. (2013) Fingerprint and Weathering Characteristics of Crude Oils after Dalian Oil Spill, China. *Marine Pollution Bulletin*, **71**, 64-68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.034>
- [63] Wang, Z.D., Fingas, M. and Page, D.S. (1999) Oil Spill Identification. *Journal of Chromatography A*, **843**, 369-411.
- [64] Dawson, K.S., Schaperdoth, I., Freeman, K.H. and Macalady, J.L. (2013) Anaerobic Biodegradation of the Isoprenoid Biomarkers Pristane and Phytane. *Organic Geochemistry*, **65**, 118-126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.10.010>
- [65] Christensen, J.H. and Tomasi, G. (2007) Practical Aspects of Chemometrics for Oil Spill Fingerprinting. *Journal of Chromatography*, **1169**, 1-22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.08.077>
- [66] Sebastião, P. and Soares, C.G. (1995) Modeling the Fate of Oil Spills at Sea. *Spill Science & Technology Bulletin*, **2**, 121-131.
- [67] Killops, S., Stoddart, D. and Mills, N. (2014) Inferences for Sources of Oils from the Norwegian Barents Sea Using Statistical Analysis of Biomarkers. *Organic Geochemistry*, **76**, 157-166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.07.011>
- [68] Bejarano, A.C. and Michel, J. (2010) Large-Scale Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Shoreline Sediments from Saudi Arabia: Environmental Legacy after Twelve Years of the Gulf War Oil Spill. *Environmental Pollution*, **158**, 1561-1569. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.019>
- [69] Brocks, J.J., Love, J.D., Snape, C.E., Logan, G.A., Summons, R.E. and Buick, R. (2003) Release of Bound Aromatic Hydrocarbons from Late Archean and Mesoproterozoic kerogens via Hydroxyprolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 1521-1530. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01302-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01302-9)
- [70] Wang, Z.D., Li, K., Fingas, M., Sigouin, L. and Ménard, L. (2002) Characterization and Source Identification of Hydrocarbons in Water Samples Using Multiple Analytical Techniques. *Journal of Chromatography*, **971**, 173-184. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01003-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01003-8)
- [71] Ezra, S., Feinstein, S., Pelly, I., Bauman, D. and Miloslavsky, I. (2011) Weathering of Fuel Oil Spill on the East Mediterranean Coast, Ashdod, Israel. *Organic Geochemistry*, **31**, 1733-1741.
- [72] Li, N.X., Huang, H.P., Jiang, W.L., Wu, T. and Sun, J.J. (2014) Biodegradation of 25-Norhopanes in a Liaohu Basin (NE China) Oil Reservoir. *Organic Geochemistry*, **78**, 33-43.

Participação no Seminário Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão (SEMENTE, 2015), com os seguintes trabalhos:

- Avaliação do intemperismo do óleo a partir de estudos comparativos do perfil de n-parafinas e isoprenóides, mediante a cromatografia gasosa do petróleo e seus derivados em ambientes de simulação – Fernanda Wandega; Claudia Yolanda Reyes, número de aceitação PI412;
- Bioprocessos de remediação: aceleração da biodegradação de petróleo em sedimentos de zonas costeiras – Flávia Wandega Freitas; Claudia Yolanda Reyes, número de aceitação PI411;
- Estudo comparativo dos HPAs presentes na fase aquosa mediante cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas nos ambientes simulados onde foram aplicados os bioprocessos - Lucas Cintra; Claudia Yolanda Reyes, número de aceitação PI431;
- Intemperismo do petróleo em mesocosmos: avaliação do teor de hidrocarbonetos totais do petróleo na água - Larissa de Lima; Anderson Romualdo Lima dos Santos; Claudia Yolanda Reyes, número de aceitação PI824;
- Intemperismo do petróleo em mesocosmos: avaliação do teor de HPA na água - Larissa de Lima; Anderson Romualdo Lima dos Santos; Claudia Yolanda Reyes, número de aceitação PI459.

SEMENTE: Seminário Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão

home page
apresentação
inscrição
sobre a submissão
programação
eventos anteriores
dúvidas
acesso ao sistema

semente
seminário integrado de
ensino, pesquisa e extensão

Local:
PAF III e V – Campus de Ondina - UFBA

Período:
30 de Novembro a 04 de Dezembro de
2015

Público-alvo:
Comunidade da UFBA e comunidade
externa à UFBA interessada

Mais informações:
semente@ufba.br

GERE
Gestão de Eventos
Copyright © 2001

GERE
Gestão de Eventos

Web Design: NEHP/UFBA
Núcleo de Editoração de Home Pages da Universidade Federal da Bahia