

AVALIAÇÃO DO GRAU DE INTEMPERISMO DE AMOSTRAS DE
PETRÓLEO DE UM DERRAME REAL OCORRIDO NA BACIA DE
CAMPOS E SUA CORRELAÇÃO COM AS CONDIÇÕES
METEOROLÓGICAS OBSERVADAS NO PERÍODO DO ACIDENTE

LUCAS RODRIGUES TAVARES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO

MACAÉ- RJ
NOVEMBRO - 2022

AVALIAÇÃO DO GRAU DE INTEMPERISMO DE AMOSTRAS DE
PETRÓLEO DE UM DERRAME REAL OCORRIDO NA BACIA DE
CAMPOS E SUA CORRELAÇÃO COM AS CONDIÇÕES
METEOROLÓGICAS OBSERVADAS NO PERÍODO DO ACIDENTE

LUCAS RODRIGUES TAVARES

Monografia/Dissertação/Tese apresentada
ao Centro de Ciências e Tecnologia da Uni-
versidade Estadual do Norte Fluminense,
como parte das exigências para obtenção
do título de Mestre/Doutor em Engenharia
de Reservatório e de Exploração.
título de Engenheiro de Exploração e Pro-
dução de Petróleo.

Orientadora: Prof.^a ELIANE SOARES DE SOUZA, D.Sc.

MACAÉ - RJ
NOVEMBRO - 2022

AVALIAÇÃO DO GRAU DE INTEMPERISMO DE AMOSTRAS DE
PETRÓLEO DE UM DERRAME REAL OCORRIDO NA BACIA DE
CAMPOS E SUA CORRELAÇÃO COM AS CONDIÇÕES
METEOROLÓGICAS OBSERVADAS NO PERÍODO DO ACIDENTE

LUCAS RODRIGUES TAVARES

Monografia/Dissertação/Tese apresentada
ao Centro de Ciências e Tecnologia da Uni-
versidade Estadual do Norte Fluminense,
como parte das exigências para obtenção
do título de Mestre/Doutor em Engenharia
de Reservatório e de Exploração.
título de Engenheiro de Exploração e Pro-
dução de Petróleo.

Aprovada em xx de xxxxxx de 20xx.

Comissão Examinadora:

Prof. Fulano de Tal (Título, FormaçãoMaisElevada) - INSTITUIÇÃO/EMPRESA

Prof. Um Dois Três de Oliveira Quatro (D.Sc, Ciências da Computação) - PURO/UFF

Prof. Fulano de Tal (Ph.D, Matemática) - LENEP/CCT/UENF

Prof. Fulano de Tal (Ms.C, Engenharia) - LENE/CCT/UENF - (Orientador)

[Optional]

[Optional]

coloque aqui a dedicação da Tese/Dissertação/Monografia.

Ao ...Agradecimentos

Aos pais...

Aos amigos

Aos membros da banca, professores ...

Aos professores e funcionários do LENEP/CCT/UENF....

Ao CENPES/PETROBRAS pelo fornecimento de material....

- Reconhecer que teve ajuda e apoio é uma característica importante para todo profissional e pesquisador.
- Lembre-se dos amigos, dos professores, dos funcionários, dos colaboradores. Lembre-se de quem emprestou/cedeu material, dados, informações, amostras.
- Lembre-se de quem lhe ajudou nos algoritmos/programas;
- Lembre-se de quem lhe ajudou na preparação e realização de experimentos de laboratório.
- Não economize, seja generoso nos agradecimentos.
- Cada agradecimento deve ser curto e objetivo.
- Troque o genérico "aos amigos" pelo nome completo dos seus amigos e nome completo das pessoas que colaboraram com seu trabalho. Os nomes das pessoas devem ser completos (não ambíguos).

Ao comitê gestor do PRH20-ANP-CTPETRO/LENEP/CCT/UENF, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, a Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e ao Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT pelo fornecimento de bolsa de estudos e taxa de bancada por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT.

Ao comitê gestor do PRH20-ANP-PETROBRAS/LENEP/CCT/UENF, e a Universidade Petrobras pelo fornecimento de bolsa de estudos e taxa de bancada por meio do PFRH-PETROBRAS, Programa de Formação de Recursos Humanos da Petrobras.

[Opcional e a escolha do autor(a) Ex:]

"XXXXXXXX"

Índice general

Índice general	VIII	
Índice de figuras	IX	
Índice de cuadros	X	
Nomenclatura	XI	
Resumo	XIV	
Abstract	XVI	
1	INTRODUÇÃO	XVII
1.1.	Escopo do Problema	XIX
1.2.	Objetivos	XX
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	XXI
2.1.	Composição Química do Petróleo	XXI
2.1.1.	Parafinas	XXI
2.1.2.	Cicloalcanos	XXII
2.1.3.	Aromáticos	XXIII
2.1.4.	Compostos Polares	XXIV
2.2.	Utilização de biomarcadores na avaliação do nível de degradação de um óleo derramado	XXIV
2.3.	Descrição do problema operacional que causou o derrame de petróleo	XXVI
2.4.	Processos de intemperismo sobre o petróleo derramado no mar	XXVIII
2.4.1.	Espalhamento	XXIX
2.4.2.	Evaporação	XXIX
2.4.3.	Emulsificação	XXX
2.4.4.	Dispersão natural	XXX
2.4.5.	Dissolução	XXX
2.4.6.	Biodegradação	XXXI
2.4.7.	Foto-oxidação	XXXI
2.4.8.	Sedimentação	XXXI
2.5.	Condições oceanográficas e meteorológicas observadas na Baía de Campos	XXXII

2.6.	Tempestade tropical IBA	XXXV
2.7.	Modelos matemáticos e computacionais utilizados na previsão do tempo e trajetória de uma mancha de óleo derramada no mar	XXXVI
2.7.1.	ADIOS 2 (<i>Automated Data Inquiry for Oil Spills</i>)	XXXVII
2.7.2.	SisBAHIA (<i>Sistema Base de Hidrodinâmica Ambiental</i>)	XXXVII
2.8.	Artigos Científicos (+específicos)	XXXIX
2.9.	Crítica aos Trabalhos Existentes	XL
3	METODOLOGIA	XLI
3.1.	Coleta e limpeza das amostras de óleo derramado - <i>Tarballs</i>	XLI
3.2.	Análise de n-alcanos e isoprenóides por Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Ionização de Chama	XLIV
3.3.	Separação das frações de compostos saturados, aromáticos e polares por cromatografia líquida	XLV
3.4.	Análise geoquímica dos compostos biomarcadores saturados e aromáticos do petróleo por Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM)	XLV

Índice de figuras

1.	Mapa de parte do litoral do Rio de Janeiro com as localizações das cidades de Arraial do Cabo e de Armação de Búzios, da Bacia de Campos e dos campos produtores, com destaque para o campo de Marlim Leste, onde ocorreu o derrame de 122 m ³ de óleo. Fonte: (http://www.anp.gov.br/images)	XIX
2.	Exemplo de parafinas normais e ramificadas	XXII
3.	Estrutura molecular dos isoprenóides pristano e fitano	XXII
4.	Estrutura molecular do C ₃₀ hopano e colestano	XXIII
5.	Estrutura molecular dos compostos aromáticos naftaleno e antraceno	XXIII
6.	Exemplos de compostos biomarcadores saturados	XXV
7.	Exemplos de compostos biomarcadores aromáticos e polares	XXVI
8.	Processos de intemperismo que afetam o óleo derramado no mar (Modificado de ITOPF, 2014)	XXVIII
9.	Número médio anual de passagens de frentes frias durante o período de 1979 a 2005. Áreas onde a pressão em superfície é menor do que 925 hPa nos dados das reanálises CDAS são mascaradas (FERREIRA; CAVALCANTI, 2022)	XXXIII

10.	Número médio anual de passagens de frentes frias durante o período de 1979 a 2005. Áreas onde a pressão em superfície é menor do que 925 hPa nos dados das reanálises CDAS são mascaradas (FERREIRA; CAVALCANTI, 2022)	XXXIV
11.	Circulação superficial média do oceano Atlântico Sul (FERREIRA; CAVALCANTI, 2022)	XXXV
12.	Imagem de satélite da Tempestade Tropical IBA em 24 de Março de 2019 às 12h45min. Fonte: INMET	XXXVI
13.	Amostras B-1, B-2, B-3 e B-4 de óleo coletadas na Praia Brava (Armação de Búzios, RJ)	XLII
14.	Amostras AC-1, AC-2, AC-3 e AC-4 de óleo derramado coletadas na Prainha (Arraial do Cabo, RJ)	XLIII
15.	Fluxograma das etapas do trabalho	XLIV

Índice de cuadros

Nomenclatura

A nomenclatura está dividida em: alfabeto latino, alfabeto grego, sub-índices, super-índices, símbolos e acrônimos, sendo apresentada em ordem alfabética.

Alfabeto Latino

A	Área [m^2]
B^r	Reflexão do conjunto B
$C(\mathbf{u})$	Função autocorrelação
dl	Variação elementar do comprimento [m]
E_x^i	Bola centrada em um ponto x
f	Determinada fase de um escoamento
F	Força [$Kg \times m/s^2$]
g	Aceleração da gravidade [m/s^2]
I	Imagem binária
k	Permeabilidade [mD]
l	Comprimento [m]
M	Meio poroso

Alfabeto Grego

β	Compressibilidade [l/Pa]
γ_a	Peso específico da água [$kg/m^2 \times s^2$]
ε	Comprimento [m]
$\zeta(\mathbf{u})$	Função conectividade
θ	Ângulo
τ	Tensão cisalhante [N/m^2]
μ	Viscosidade [$N.s/m^2$]
ν	Viscosidade cinemática [m^2/s]
ρ	Massa específica [Kg/m^3]
σ	Tensão interfacial [Kg/m]
ϕ	Porosidade [m^3/m^3]

Sub-índices

ef	Efetivo
eq	Equivalente
i	Índice
nw	Não molhante
p	Poroso
rf	Relativa a fase f
S	Matriz sólida
T	Total
x	Posição
w	Molhante

Super-índices

c	Complemento
i	Índice
nw	Não molhante
r	Reflexão

Símbolos

\oplus	Operador de dilatação
\ominus	Operador de erosão
\circ	Operador de abertura
\bullet	Operador de fechamento
$\langle \rangle$	Média geométrica
∇	Gradiente

Acrônimos

<i>ASCII</i>	<i>American Standard Code for Information Interchange</i> (Código Padrão Americano para o Intercâmbio de Informações)
<i>C++</i>	Linguagem de programação com recursos para orientação a objetos
<i>GCS</i>	Grafo de Conexão Serial
<i>GMRES</i>	Solver que utiliza o método do Resíduo Mínimo Generalizado
<i>IDF</i>	Imagem de Distância ao Fundo
<i>lib_Idsc</i>	Biblioteca computacional para análise de imagens de meios porosos
<i>LVP</i>	Laboratório Virtual de Petrofísica (<i>Software</i>)
<i>SDK</i>	<i>Software Development Kit</i> (Kit para Desenvolvimento de <i>softwares</i>)

Titulo do Trabalho...Titulo do Trabalho...Titulo do Trabalho...

Resumo

[illegible]

- O resumo deve ser feito no início do trabalho, na etapa de especificação do trabalho (ajuda a esclarecer as ideias). Mas a versão final do resumo deve ser uma de suas últimas preocupações.
- A versão final deve ser feita depois das correções sugeridas pela banca.
- O resumo deve ser completo, simples e direto, pois é um elemento externo a Tese/Dissertação/Monografia, disponibilizado em bibliotecas eletrônicas.
- Deve ter aproximadamente 200-500 palavras.
- Um bom resumo tem a mesma ordem do documento final:
 - Colocação do problema, objetivos e metodologia, seguido de desenvolvimento, simulações/experimentos, resultados, análises e conclusões.

- Evite colocar citações no resumo; se o fizer, incluir a referência completa. Veja o exemplo a seguir:

Embora obtendo resultados muito expressivos, métodos de predição da permeabilidade intrínseca baseados no campo local de velocidades, como em Santos *et al.*(2001) (Santos, L.O.E; Philippi, P.C; Damiani, M.C; Fernandes, C.P; 2001, *Using three-dimensional reconstructed microstructures for predicting intrinsic permeability of reservoir- rocks based on a boolean lattice gas method*, Submitted to Journal of Petroleum Science and Engineering), são computacionalmente caros e não se espera que sejam usados na rotina diária da engenharia de petróleo.

- Segundo (??), "A NBR 6028 (1990) esclarece que um resumo deve passar informações suficientes sobre todo o conteúdo do texto, possibilitando ao leitor a decisão de lê em sua totalidade. É solicitado que o resumo contenha objetivo, método, resultados e as conclusões do trabalho. ... O resumo deve ser escrito em parágrafo único, numa seqüência corrente de frases lógicas sem nenhuma enumeração de tópicos. A norma 6028 (1990) explicita também que a primeira frase deve explicar o tema do artigo, dando-se preferência ao uso da terceira pessoa do singular e do verbo na voz ativa. Embora o artigo possa ter sido escrito por vários autores, a primeira pessoa do plural (nós) não deve ser utilizado. Deve-se, ainda, evitar o uso de frases negativas, símbolos, equações, tabelas, quadros etc no resumo".

Palavras chave: [até 5 palavras chaves].

Abstract

Titulo do Trabalho em ingles...Titulo do Trabalho em ingles...Titulo do Trabalho em ingles...

Abstract

[coloque aqui o resumo em inglês].

[illegible]

Keywords: [até 5 palavras chaves em inglês].

1 Introdução

A entrada de petróleo no mar pode ter diferentes fontes: exudações naturais, atividades de exploração e de produção de petróleo em offshore, transporte de óleo por oleodutos e por navios tanque, assim como, atividades ilegais envolvendo a lavagem de tanques com descarga de óleo em alto mar (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2003). Além disso, perdas catastróficas durante acidentes com navios petroleiros podem ser fontes de derramamento de óleo no mar (LUCAS e MACGREGOR, 2006). O derramamento de petróleo gera grandes prejuízos para a vida marinha e terrestre, à saúde humana e aos recursos naturais.

O óleo derramado no mar sofre vários processos de degradação conhecidos como intemperismo. Os hidrocarbonetos com menor peso molecular normalmente evaporam. Os compostos mais pesados podem submeter-se à sedimentação. Os compostos restantes do petróleo permanecem na superfície do mar e passam por vários processos biológicos, químicos e físicos, como a formação de emulsões de água em óleo. Após um longo período de tempo, a mancha irá desintegrar-se em pedaços menores, que eventualmente serão transportados via correntes marinhas para vários lugares, incluindo as praias do litoral. Esses fragmentos, ao chegarem à costa, são comumente referidos como tarballs, que são caracterizados pela forma arredondada e pela coloração escura, e podem ser descritos como pequenas manchas de óleo que sofreram intemperismo até chegar a um estado sólido ou semi-sólido. Tarballs também podem ser provenientes de fontes naturais, como exsudações de óleo no assoalho marinho e antropogênicas, sendo derivadas principalmente do transporte, da lavagem de tanques e de operações rotineiras de plataformas de produção e de navios petroleiros, como carga e descarga de petróleo (CLARK, 2002; CHANDRU et al., 2008).

Cada petróleo pode ser identificado através de sua composição química ou “impressão digital” única (FARIAS et al., 2008(??)). Comparando-se as “impressões digitais” de tarballs com aquelas do óleo tido como possível fonte poluidora, infere-se acerca das similaridades entre suas composições. Entretanto, esta similaridade composicional depende principalmente do tipo de óleo, das condições climáticas predominantes durante o derrame de óleo, das condições oceanográficas e dos processos intempéricos (SUNEEL et al., 2013), que podem alterar a composição inicial do óleo derramado dificultando ainda mais uma eventual correlação. Assim, normalmente são analisados compostos presentes no petróleo que são mais resistentes aos processos de intemperismo, os chamados biomarcadores ou marcadores biológicos, os quais são utilizados para caracterizar geoquimicamente óleos por fornecerem informações sobre

o tipo de matéria orgânica e as condições físico-químicas observadas no paleoambiente deposicional desta matéria orgânica durante seu processo de transformação em petróleo.

Entre os dias 3 e 4 de abril de 2019 foram encontradas *tarballs* (petróleo degradado) na Praia Brava (Armação de Búzios) e na Prainha (Arraial do Cabo), Região dos Lagos, Estado do Rio de Janeiro. Este óleo foi posteriormente identificado como proveniente de um derrame de 122 m³ de petróleo ocorrido após uma falha no sistema de separação óleo- água da plataforma P-53 no campo de Marlim Leste, Bacia de Campos (Fig.1). Entretanto, a ocorrência de tarballs em praias do litoral fluminense são muito raras, considerando as condições meteorológicas e oceanográficas normalmente observadas nesta região. Isto se justifica pela presença marcante da corrente oceânica, conhecida como Corrente do Brasil, que flui de norte para sul até a costa do Uruguai. Esta corrente normalmente conduz as manchas de petróleo, decorrentes de acidentes com derramamento na região da Bacia de Campos, para a região sul do país.

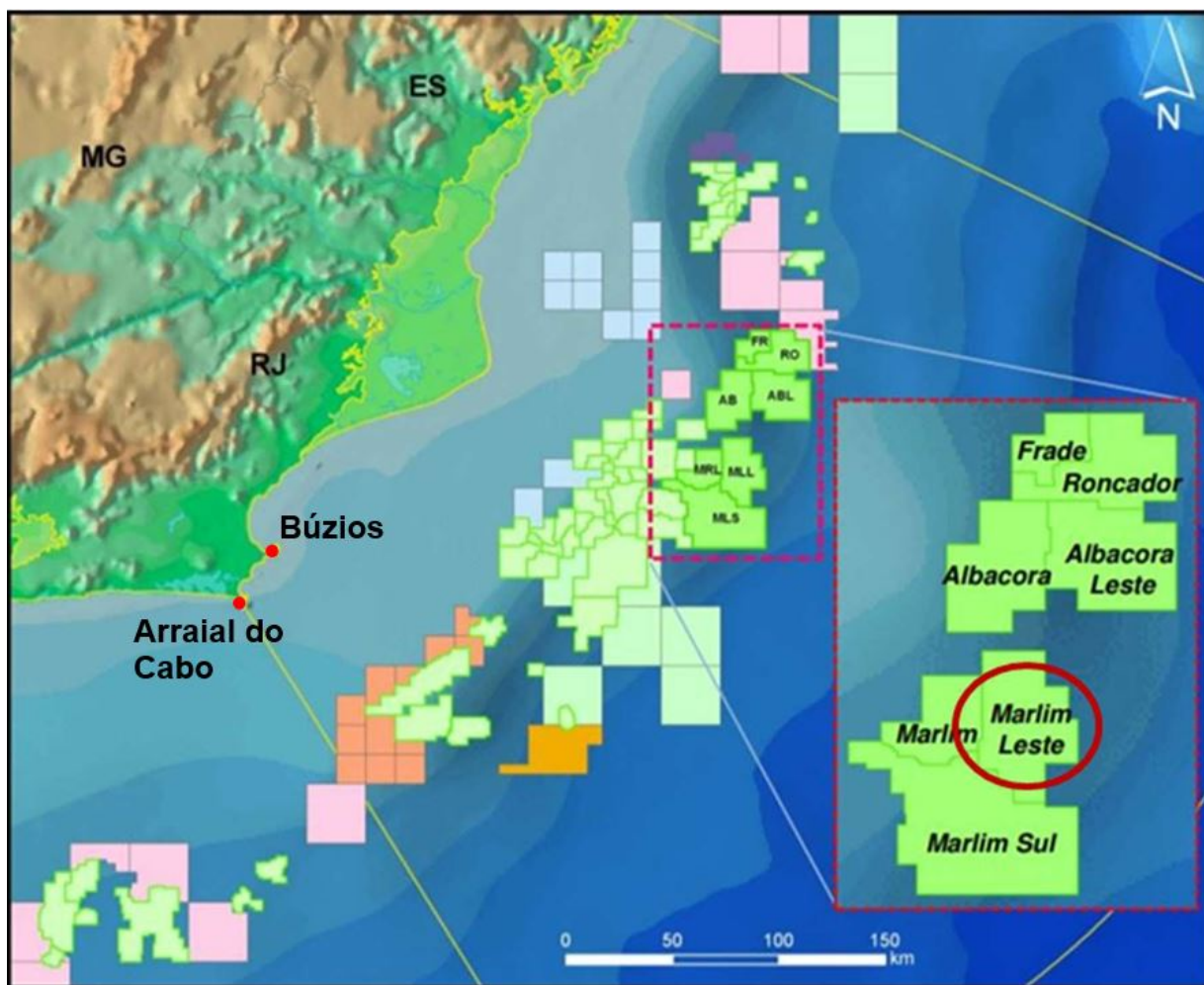


Figura 1 – Mapa de parte do litoral do Rio de Janeiro com as localizações das cidades de Arraial do Cabo e de Armação de Búzios, da Bacia de Campos e dos campos produtores, com destaque para o campo de Marlim Leste, onde ocorreu o derrame de 122 m³ de óleo. Fonte: (<http://www.anp.gov.br/images>)

1.1. Escopo do Problema

O presente trabalho de pesquisa tem como objetivo geral caracterizar geoquimicamente amostras de petróleo coletadas na Praia Brava, Armação de Búzios e na Prainha, Arraial do Cabo, Região dos Lagos, provenientes de um derrame de petróleo real ocorrido na plataforma de produção de petróleo P-53 localizada no campo de Marlim Leste, Bacia de Campos. Esta caracterização teve como foco avaliar o grau de intemperismo do óleo derramado que chegou à costa, levando em consideração o tempo de permanência do óleo derramado no mar e as condições meteorológicas e oceanográficas observadas na região durante o período do derrame.

1.2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Objetivo geral:

- Caracterizar geoquimicamente amostras de petróleo coletadas na Praia Brava (Armação de Búzios) e na Prainha (Arraial do Cabo) provenientes de um derrame de petróleo ocorrido na plataforma P-53
- Avaliar o grau de intemperismo do óleo derramado que chegou à costa
- Avaliar o tempo de permanência do óleo derramado no mar
- Avaliar as condições meteorológicas e oceanográficas observadas na região durante o período do derrame

- Objetivos específicos:

- Avaliar o grau de intemperismo sofrido pelo petróleo que chegou às praias do litoral fluminense, através do uso de razões diagnósticas de componentes do petróleo, tais como, alcanos, biomarcadores saturados e aromáticos.
- Avaliar os dados compilados das condições meteorológicas e oceanográficas observadas na região de produção de petróleo da Bacia de Campos, na época do derrame real, para contribuir com os estudos relacionados com a trajetória de uma mancha de óleo derramado na região da Bacia de Campos, e com a estimativa de tempo de residência destas amostras no mar.
- Comparar o grau de intemperismo do óleo derramado, obtido pela caracterização geoquímica, e as condições meteorológicas e oceanográficas observadas durante o derrame real com os resultados de uma modelagem matemática computacional da trajetória e do tempo de permanência de óleo no mar de um derrame simulado na Bacia de Campos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Composição Química do Petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de compostos, principalmente hidrocarbonetos, que existe naturalmente nas formas gasosa, líquida e sólida. Compostos exclusivamente constituídos por carbono e hidrogênio são chamados de hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo podem ser divididos em três grupos: parafinas (compostos saturados com cadeias lineares ou ramificadas), naftenos (compostos saturados com cadeias cíclicas, também chamados de cicloalcanos) e aromáticos (compostos possuindo um ou mais anéis benzênicos) (SPEIGHT, 2007; CHAUDHURI, 2011). No petróleo, existem ainda, moléculas complexas derivadas de biomoléculas pertencentes aos organismos que viviam no paleoambiente deposicional da rocha geradora de petróleo. Esses compostos são chamados de marcadores biológicos ou biomarcadores, por conservarem o esqueleto carbônico de seus precursores biogênicos, como plantas terrestres, algas e bactérias, refletindo a origem biológica de cada óleo (TISSOT; WELTE, 1984; PETERS et al., 2005; WANG; STOUT, 2007).

Além dos hidrocarbonetos, ainda existe no petróleo a classe dos compostos polares, que possuem átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Na indústria do petróleo, os compostos polares com peso molecular mais baixo são conhecidos como resinas e aqueles com peso molecular mais elevados são chamados de asfaltenos (NRC, 2003)

2.1.1. Parafinas

Parafinas são hidrocarbonetos saturados, ou seja, possuem somente ligações simples entre os átomos de carbono. Elas formam uma série homóloga com fórmula molecular C_nH_{2n+2} , onde n é o número de átomos de carbono presentes no composto, e são também conhecidas como alcanos (HUNT, 1996; SOLOMONS; FRYHLE, 2004). Elas podem possuir cadeias normais ou ramificadas, como pode ser observado na Figura 2.

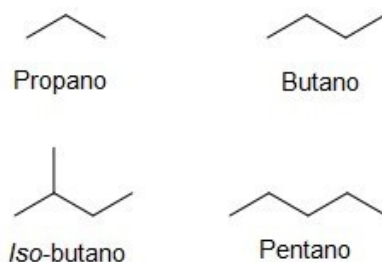


Figura 2 –
Exemplo de parafinas normais e ramificadas

Entre as moléculas de iso-parafinas, existe uma série de compostos muito importantes no estudo da geração do petróleo, que são os chamados isoprenóides. Eles normalmente compõem apenas 1 % do óleo cru. Dentre os isoprenóides, os mais utilizados nos estudos geoquímicos são o pristano (tetrametilpentadecano C_{19}) e o fitano (tetrametilhexadecano C_{20}) (Fig. 3), que somados representam 55 % dos isoprenóides presentes no petróleo (TISSOT; WELTE, 1984).

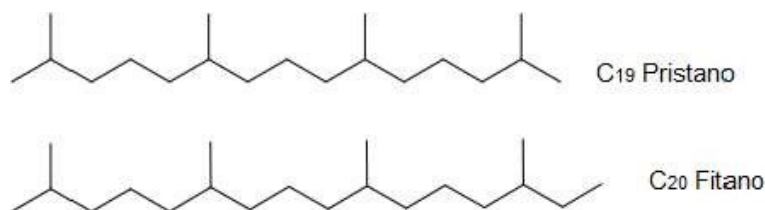


Figura 3 –
Estrutura molecular dos isoprenóides pristano e fitano

A análise da distribuição dos alcanos em óleos derramados auxilia na identificação da origem do derrame e possibilita o monitoramento geoquímico das mudanças composicionais do óleo, geradas pelos processos de intemperismo, que serão discutidos posteriormente (WANG; STOUT, 2007).

2.1.2. Cicloalcanos

Cicloalcanos, também conhecidos como naftenos ou cicloparafinas, são hidrocarbonetos saturados nos quais todos ou alguns átomos de carbono estão arranjados em um anel, e possuem como fórmula molecular geral C_nH_{2n} (SOLOMONS; FRYHLE, 2004). Os compostos mais comuns desta classe no petróleo contém cinco ou seis átomos de carbono, o metilciclopentano e o metilciclohexano (TISSOT; WELTE, 1984; HUNT, 1996). Os policicloalcanos são um grupo muito importante de compostos, pois contêm vários biomarcadores do petróleo, como os das famílias dos hopanos e dos esteranos, e são amplamente utilizados na caracterização de óleos, estando representados na Figura 4 (PETERS et al., 2005).

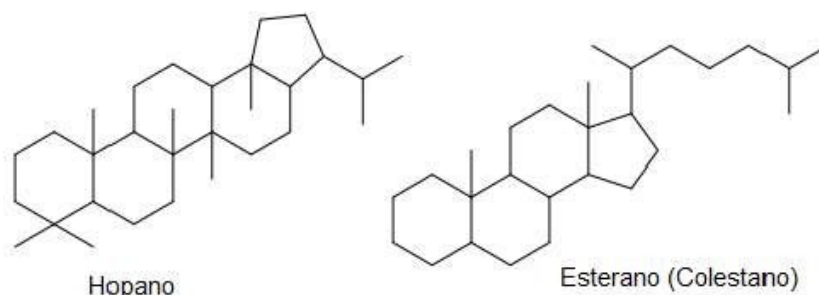


Figura 4 –
Estrutura molecular do C_{30} hopano e colestano

Os hopanos são pentacíclicos comumente contendo de 27 a 35 átomos de carbono em uma estrutura composta por quatro anéis contendo seis carbonos e um anel contendo cinco carbonos, originados de precursores existentes nas membranas de bactérias. Já os esteranos são uma classe de biomarcadores saturados tetracíclicos, originados dos esteróis presentes nos organismos eucariontes que participaram da composição da matéria orgânica depositada durante a formação da rocha geradora de petróleo (PETERS et al., 2007).

2.1.3. Aromáticos

Hidrocarbonetos aromáticos têm um ou mais anéis benzênicos. O benzeno é o hidrocarboneto aromático mais simples, possuindo como fórmula molecular C_6H_6 (SOLOMONS; FRYHLE, 2004; PETERS et al., 2005). Os monoaromáticos possuem apenas um anel benzênico, sendo os mais encontrados no petróleo chamados coletivamente de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), parcialmente solúveis em água e facilmente volatilizados a temperatura ambiente. Já os hidrocarbonetos aromáticos possuindo dois ou mais anéis benzênicos condensados são chamados de HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), como o naftaleno e o antraceno, apresentados na Figura 5 (PETERS et al., 2005; WANG; STOUT, 2007).

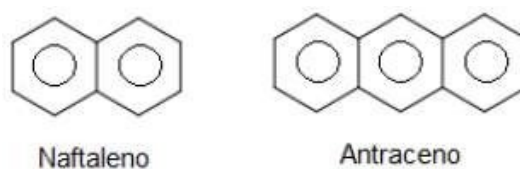


Figura 5 –
Estrutura molecular dos compostos aromáticos naftaleno e antraceno

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são resistentes aos processos de degradação, tornando assim os HPAs uma das classes mais importantes na identificação de óleos derramados no meio ambiente (WANG et al., 2013).

2.1.4. Compostos Polares

Os compostos polares presentes no petróleo são aqueles que possuem átomos de nitrogênio, enxofre ou oxigênio em suas composições, sendo comumente chamados de compostos NSO (HUNT, 1996). Na indústria do petróleo, os compostos polares com menores pesos moleculares são chamados resinas. Já os compostos polares com maior peso molecular são os chamados asfaltenos. Esses compostos normalmente encontram-se em baixas concentrações em óleos não degradados, no entanto encontram-se em maiores concentrações em óleos degradados, resultantes da ação dos processos de intemperismo, pois são mais resistentes, persistindo no meio ambiente (WANG et al., 2006).

2.2. Utilização de biomarcadores na avaliação do nível de degradação de um óleo derramado

A análise dos biomarcadores é uma poderosa ferramenta geoquímica na identificação de óleos derramados pois estes compostos são altamente resistentes aos processos intempéricos, preservando assim a composição química única de cada óleo (PETERS et al., 2005). As concentrações dos diferentes tipos de biomarcadores em óleos crus variam amplamente dependendo do ambiente deposicional da rocha geradora, da maturação e de processos de alteração secundária em reservatório (HUNT, 1996). A análise de biomarcadores tem sido amplamente aplicada na caracterização de tarballs, através da diferenciação de fontes poluidoras naturais ou antrópicas, assim como na discriminação das várias possíveis fontes de contaminação (NRC, 2003).

Para realizar as correlações entre os óleos derramados e suas possíveis fontes, normalmente utilizam-se razões diagnósticas, que normalmente são calculadas a partir de da concentração dos compostos ou da altura ou área dos picos obtidas na cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas dos compostos biomarcadores (WANG; STOUT, 2007). Uma grande variedade de biomarcadores é utilizada na caracterização e na avaliação do grau de intemperismo de óleos derramados, incluindo terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (como o gamacerano) (Fig. 6) e esteranos.

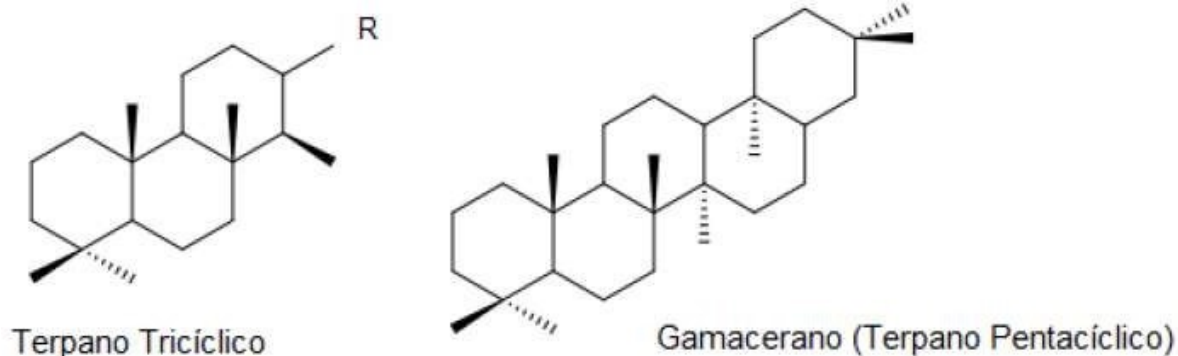


Figura 6 –
Exemplos de compostos biomarcadores saturados

O padrão de distribuição desses compostos, em geral, difere de óleo para óleo, fazendo com que seja possível fazer uma distinção entre os vários tipos de petróleo (HUNT, 1996; WANG; FINGAS, 2003). Os biomarcadores cíclicos são mais resistentes à degradação do que os n-alcenos, tornando-os ideais para a identificação da origem e do grau de intemperismo sofrido por óleos derramados, sendo os hopanos (terpanos pentacíclicos) e os esteranos os compostos mais utilizados. Para isso são utilizadas razões diagnósticas entre biomarcadores mais ou menos suscetíveis ao intemperismo, tais como, Terpano tricíclico C_{21} (Tr_{21})/Terpano tricíclico C_{23} (Tr_{23}), Terpano tricíclico C_{20} (Tr_{20})/Terpano tricíclico C_{23} (Tr_{23}), C_{30} hopano/ $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ (S+R) e % C_{29} ($\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$) (R+S) esteranos. Razões diagnósticas entre biomarcadores aromáticos e compostos polares, tais como: metilfenantrenos, metildibenzotiofenos, esteranos monoaromáticos e esteranos triaromáticos (Fig.7) também podem fornecer informações sobre o grau de intemperismo de um óleo (WANG; FINGAS, 2003; PETERS et al., 2005). Seguem algumas razões comumente utilizadas nos estudos de óleos derramados: (2+3)/4 Metildibenzotiofenos, 1/4 Metildibenzotiofenos, (3+2)/(4+9+1) Metilfenantrenos e C_{26} TA(20S)/ C_{28} TA(20R) (PETERS et al., 2005; WANG; STOUT, 2007).

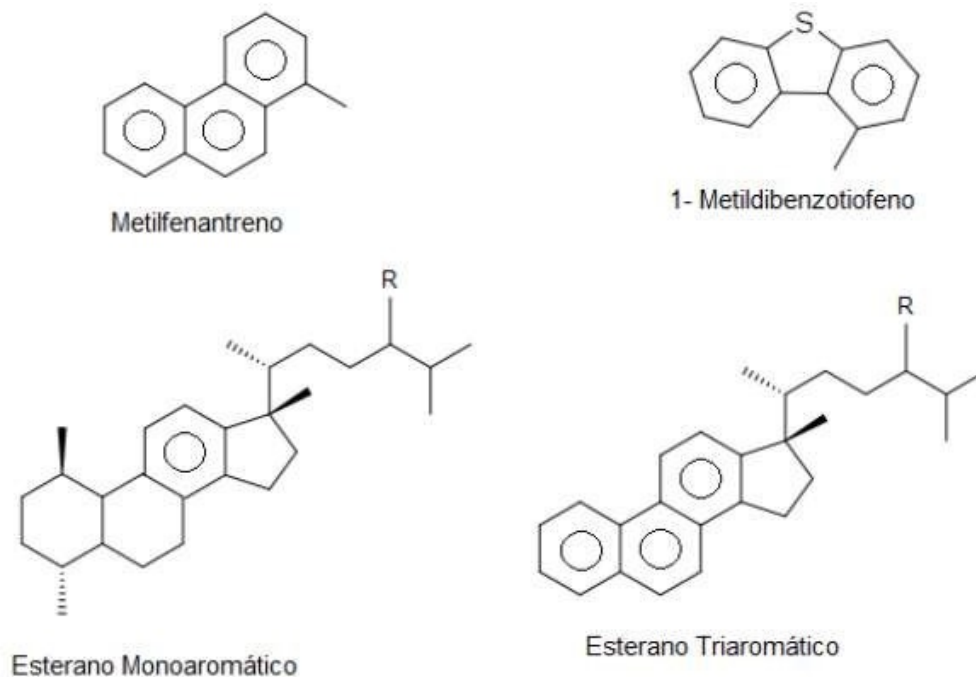


Figura 7 –
Exemplos de compostos biomarcadores aromáticos e polares

2.3. Descrição do problema operacional que causou o derrame de petróleo

Segundo o Relatório de Investigação de Incidente da ANP/SSM/IBAMA, entre os dias 24/03/2019 e 25/03/2019 ocorreu um derrame de petróleo proveniente da plataforma P-53 no campo de Marlim Leste, Bacia de Campos. Estima-se que tenha vazado um volume de 122 m³ de óleo de grau API 22,8, classificado como médio a pesado. O óleo ficou suspenso na coluna d'água, mas não flutuante, dificultando o acompanhamento do derrame por satélites ou por radar e, conseqüentemente, levando à ineficácia das ações de dispersão e remoção do óleo derramado (ANP, 2020). Ainda segundo o Relatório de Investigação de Incidente, os fatos causais apresentados foram:

1. Falha no controle de nível na medição de interface do separador de emulsão óleo/água:

“Plataformas do tipo FPU (Floating and Production Unit) como a P-53, são instalações que não contam com a possibilidade de armazenamento em tanques de água, portanto os equipamentos responsáveis pela quebra da emulsão óleo/água e tratamento da água produzida dessas unidades devem apresentar boa performance operacional e estarem submetidos a monitoramento rigoroso. Adicionalmente existia causa

sistêmica para a falta de manutenção dos medidores de interface dos separadores: o relatório menciona que os medidores estavam sem manutenção desde 2014, mas não se aprofunda nas causas sistêmicas deste fato. Houve um plano de redução do quantitativo de pessoal a bordo em 2013. Como parte desse plano, algumas manutenções preventivas foram substituídas por verificações a serem realizadas pela equipe de Operação, como parte de rotina operacional, sem um plano de manutenção periódica associado.”

2. Falha no monitoramento da qualidade da água descartada:

“A causa raiz apresentada pela operadora para a falha no monitoramento da qualidade da água produzida descartada concentra-se no procedimento. O relatório da comissão de investigação da Petrobras não evidencia que tenham sido analisados os seguintes aspectos relacionados à medição de TOG (teor de óleos e graxas) : tipo de analisador, sua tecnologia, calibração (manutenção), faixa de medição, local de tomada da amostra e periféricos da instalação deste sistema. Ainda que a investigação não apresente causa raiz relacionada ao HAZOP para o fator causal "descarte de água com alto teor de óleo pelo sistema de água produzida", é evidente que no evento em tela, houve falha no elemento apontado no estudo de HAZOP como modo de detecção/salv guarda como responsável pelo "monitoramento da qualidade da água dada pelas análises de TOG online.”

1. Fator causal adicional: Degradação do sistema de água produzida: *“De forma complementar, um fato relevante evidenciado no curso da investigação foi o estado de degradação em alguns equipamentos do sistema de água produzida. Em relação à integridade do sistema de tratamento de água de P-53, foi notável que havia má disponibilização e planejamento de recursos necessários para o sistema de tratamento de água, evidenciados pelo grau significativo de degradação e indisponibilidade de equipamentos, não se tratando apenas de falha no controle de nível do separador. Foi constatado nas duas últimas auditorias realizadas pela ANP que havia um backlog de manutenção incompatível com a disponibilidade de pessoas a bordo da plataforma, demonstrando que não havia recursos disponíveis para garantir que os serviços de manutenção fossem realizados. A indisponibilidade de equipamentos tinha como consequências: (i) necessidade de maior atenção dos operadores no controle manual da operação; (ii) falta de informação (ausência de medidores de vazão e falta de confiabilidade de medidor online de TOG); (iii) redução da capacidade de separação de óleo da água (falha nas placas elétricas do tratador, inoperância de hidrociclone e*

flotador); (iv) alinhamentos operacionais de acordo com o grau API do óleo do poço.”

2.4. Processos de intemperismo sobre o petróleo derramado no mar

Logo após ser derramado no mar, o petróleo sofre uma série de mudanças em suas propriedades físicas e químicas, que juntas, são chamadas de intemperismo. Os processos de intemperismo ocorrem em taxas variadas, mas começam imediatamente após o óleo ser lançado no ambiente. As taxas de intemperismo não são constantes, e normalmente, são mais altas logo após o derrame (NRC, 2003).

Os principais processos de intemperismo são: espalhamento, evaporação, emulsificação, dispersão natural, dissolução, degradação microbiana e foto-oxidação, estando representados na Figura 8. Cada um desses processos afeta os hidrocarbonetos diferentemente, dependendo da natureza física e química do óleo e das condições ambientais, tais como velocidade e direção dos ventos e das correntes marinhas, temperatura do ar e da superfície da água do mar, salinidade e biota (WANG; STOUT, 2007). Os processos de espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação e dissolução são os mais importantes durante as fases iniciais de um derrame, enquanto a oxidação, sedimentação e biodegradação são mais importantes nos estágios mais avançados, determinando o destino final do óleo (ITOPF, 2014).

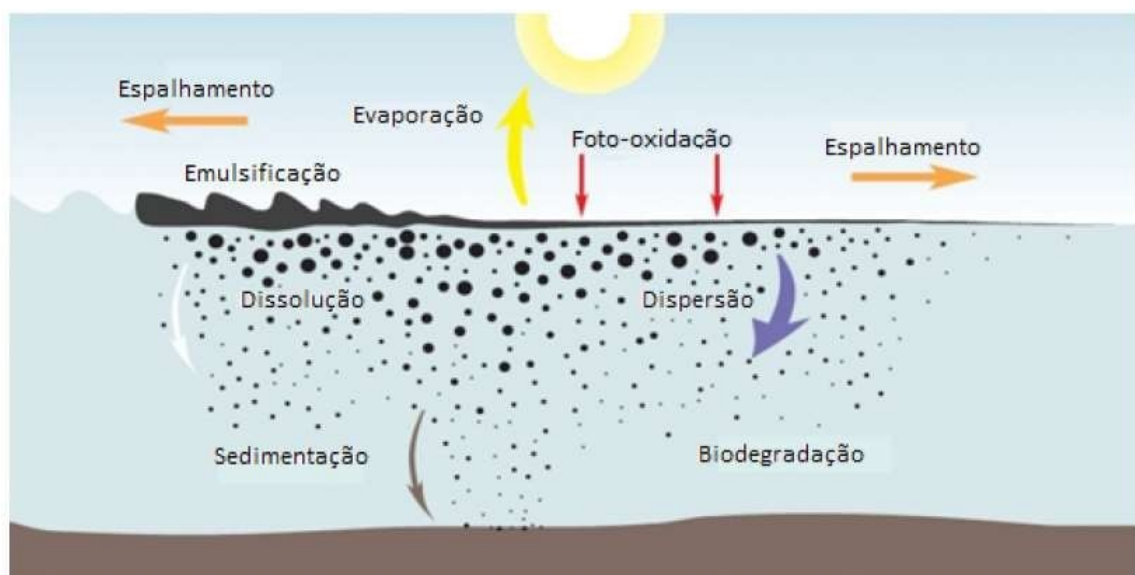


Figura 8 – Processos de intemperismo que afetam o óleo derramado no mar (Modificado de ITOPF, 2014)

Como resultado da atuação desses diversos processos o óleo derramado po-

de, eventualmente, se transformar em resíduos chamados tarballs. Eles são muito persistentes no ambiente marinho e podem viajar centenas de quilômetros, sendo levadas muitas vezes para zonas distantes da origem do derramamento, dificultando a identificação da sua fonte poluidora (NRC, 2003).

2.4.1. Espalhamento

Assim que o óleo é derramado, ele começa a espalhar-se sobre a superfície do mar, processo que é facilitado pela tensão superficial existente entre a superfície da água e o óleo, que possui característica hidrofóbica. A velocidade com a qual este processo ocorre depende, principalmente, da viscosidade do óleo, sendo que óleos de baixa viscosidade espalham-se mais rapidamente do que aqueles com viscosidade elevada. Derrames de óleos leves espalham-se numa taxa de 100-300 m/h. A direção e a força do vento, das ondas e da corrente oceânica, e a temperatura também afetam a taxa e direção do espalhamento. Manchas de óleo normalmente deslocam-se na mesma direção do vento, formando faixas estreitas, e raramente apresentam uma espessura uniforme (PATIN, 1999; PETERS et al., 2005; ITOPF, 2014).

2.4.2. Evaporação

No curto período de tempo após o derramamento, a evaporação é o processo de intemperismo mais importante e o dominante sobre o óleo derramado, principalmente em ambientes de clima mais quente. A evaporação ocorre quando os componentes mais voláteis do óleo vaporizam-se e deixam a superfície da água. Este processo deixa os componentes mais pesados do óleo na água, que podem ser submetidos aos outros processos intempéricos ou então serem depositados no assoalho oceânico (EPA, 1999).

Em poucos dias após o derrame, óleos leves podem perder até 75 % de seu volume inicial e petróleos com peso intermediário podem perder até 40 %. Em contraste, óleos pesados irão perder não mais que 10 % de seu volume nos primeiros dias seguintes ao derrame (NRC, 2003; WANG; STOUT, 2007). Portanto, a taxa na qual o óleo irá evaporar depende essencialmente de sua composição. Quanto mais componentes voláteis possuir, maior é a extensão e a taxa de evaporação. A extensão da evaporação é normalmente o fator mais importante para a determinação das propriedades de um óleo num certo tempo após o derramamento, e para alterar o comportamento do óleo (WANG; STOUT, 2007).

A maior dificuldade em avaliar a evaporação do óleo está no fato de que ele é uma mistura de centenas de compostos, e esta mistura varia em função de sua origem e ao longo do tempo do derrame (NRC, 2003). A evaporação pode aumentar

à medida que o óleo se espalha, devido ao aumento da área superficial da mancha. Mares agitados, ventos com velocidades elevadas e temperaturas elevadas também tendem a aumentar a taxa de evaporação e a proporção de perda de massa de óleo por este processo (ITOPF, 2014).

2.4.3. Emulsificação

Emulsificação é o processo pelo qual pequenas gotas de água ficam suspensas no óleo, através da mistura física promovida pela turbulência causada pelas ondas na superfície do mar (WANG; STOUT, 2007; ITOPF, 2014). As emulsões mudam significativamente as propriedades e características do óleo derramado. Como exemplo, a viscosidade do óleo normalmente aumenta, podendo fazer com que um petróleo líquido torne-se um material semi-sólido (NRC, 2003; ITOPF, 2014). Emulsões contêm cerca de 70 % de água, fazendo com que o volume original do óleo derramado aumente entre três a quatro vezes. Emulsões de água em óleo podem persistir no ambiente marinho por meses ou até anos. Elas são formadas quando a ação de fortes ondas faz com que a água fique presa dentro do óleo e dificultam vários processos destrutivos que dissipam o óleo, como a evaporação, o espalhamento, a degradação microbiana e a dissolução dos componentes solúveis do óleo (EPA, 1999; ITOPF, 2014).

2.4.4. Dispersão natural

A dispersão natural ocorre quando manchas de óleo desagregam-se em pequenas gotas e são transferidas para a coluna de água pela ação das ondas ou da turbulência. Pequenas gotas ($<20 \mu\text{m}$) são relativamente estáveis na água e então permanecem nela por longos períodos de tempo. Grandes gotas tendem a subir e gotas ainda maiores ($>100 \mu\text{m}$) não permanecem na coluna de água por mais de alguns segundos. A dispersão natural é dependente tanto do tipo do óleo quanto das condições do oceano (como a ação das ondas). Óleos pesados não se dispersam naturalmente em extensões significativas, enquanto óleos leves podem sofrer uma dispersão significativa. Gotas dispersas podem locomover-se para longe do derramamento e podem coalescer, formando uma nova mancha. Como o óleo disperso possui uma maior área superficial exposta à água, a biodegradação e a dissolução alteram esse óleo muito mais rapidamente do que um óleo agregado (WANG; STOUT, 2007).

2.4.5. Dissolução

A dissolução, processo que ocorre imediatamente após o derrame, é a estabilização química dos componentes do óleo na água (NRC, 2003; WANG; STOUT, 2007). Ela tem apenas uma pequena influência no comportamento e composição do óleo, mas ainda é considerada um importante parâmetro porque os componentes solúveis

do petróleo, em particular os compostos aromáticos leves, são mais tóxicos para as espécies aquáticas que os componentes alifáticos (NRC, 2003). Durante o processo de dissolução, alguns dos componentes mais solúveis do óleo são perdidos para a água. O grau de dissolução depende da composição e solubilidade do óleo, da composição química dos sais da água, da temperatura, e processos físicos que permitem a mistura. A maioria destes compostos leves, no entanto, evapora antes de se dissolver já que a evaporação é um processo 10 - 100 vezes mais rápido do que a dissolução (ITOPF, 2014).

2.4.6. Biodegradação

A biodegradação acontece quando microorganismos, como bactérias, alimentam-se de hidrocarbonetos presentes no petróleo. Uma ampla gama de microorganismos é necessária para uma redução significativa na massa de óleo derramado, e este processo tende a funcionar melhor em ambientes de água quente (EPA, 1999). A biodegradação do petróleo é, essencialmente, um processo de oxidação dos hidrocarbonetos, produzindo gás carbônico e ácidos orgânicos (PETERS et al., 2007; ITOPF, 2014). As transformações desses hidrocarbonetos normalmente ocorrem em etapas, produzindo compostos oxidados como álcoois, fenóis, aldeídos e ácidos carboxílicos, nessa sequência (WANG; STOUT, 2007). Fatores ambientais, tais como as concentrações de oxigênio, nutrientes, temperatura, salinidade, e pH, bem como as propriedades físicas do óleo e do nível de energia do ambiente, afetam grandemente as taxas de biodegradação (ITOPF, 2014).

2.4.7. Foto-oxidação

A foto-oxidação é um processo significativo na degradação do óleo derramado no mar, ocorrendo quando o óleo entra em contato com a água e o oxigênio se combina com os hidrocarbonetos do óleo, produzindo compostos solúveis em água (EPA, 1999). Ela é promovida pela radiação ultravioleta do sol, e esta degradação fotoquímica produz uma variedade de compostos oxidados, incluindo alcoóis, aldeídos, cetonas, e ácidos carboxílicos, mais solúveis em água do que os compostos iniciais. Esses produtos solúveis da foto-oxidação tendem a ser mais tóxicos do que o petróleo original (WANG; STOUT, 2007; ITOPF, 2014).

2.4.8. Sedimentação

A sedimentação é causada pela adsorção do óleo, normalmente degradado em sedimentos suspensos que, após a adsorção, eventualmente acumulam-se no fundo do mar (NRC, 2003). Entretanto, águas rasas são muitas vezes carregadas de sólidos em suspensão, proporcionando condições favoráveis para a sedimentação. O óleo

presente em costas arenosas, muitas vezes mistura-se com areia e outros sedimentos, e ao ser levada de volta para o mar, a mistura óleo-areia tem um maior potencial para afundar (ITOPF, 2014).

2.5. Condições oceanográficas e meteorológicas observadas na Bacia de Campos

As praias de Armação de Búzios e de Arraial do Cabo estão situadas na área de abrangência da Bacia de Campos, na qual encontram-se vários campos produtores de petróleo (Fig. 1). Pela região também circulam inúmeros navios petroleiros, e todos esses fatores fazem com que o local seja propício a ser atingido por derramamentos de óleo provenientes de problemas nas operações de E&P e no transporte de navios-tanque. Estes incidentes estão submetidos às condições oceanográficas, como as correntes marinhas, e meteorológicas na Bacia de Campos.

Eventos meteorológicos como frentes atmosféricas se formam quando há encontro de massas de ar de características diferentes, com forte gradiente térmico. Quando o ar frio está avançando e substituindo o ar quente, a borda anterior da zona frontal é marcada por uma frente fria. O vento muda de norte, noroeste ou nordeste para sul, sudeste ou sudoeste, seguido por um aumento de pressão e queda na temperatura e no ponto de orvalho (CAVALCANTI; KOUSKY; ANDRADE, 2022).

Justi da Silva e Silva Dias (2002) fizeram uma climatologia dos sistemas frontais no período de 1981-1999. Nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, o vento em baixos níveis tem direção nordeste devido à influência da alta subtropical do Atlântico Sul, e então, numa situação pré-frontal, o vento é tipicamente noroeste, depois gira de sudoeste e de sudeste, à medida que a frente se desloca.

Na Figura 9 é possível identificar o número médio de frentes frias por ano. Pode-se observar um forte gradiente sobre a região Sul e Central do Brasil que ocorre devido a diminuição de incursões de frentes frias em direção ao equador. A outra região é ao longo da costa leste do Brasil, onde, em média, de 5 a 10 frentes alcançam a latitude de 15.°S cada ano (CAVALCANTI; KOUSKY; ANDRADE, 2022).

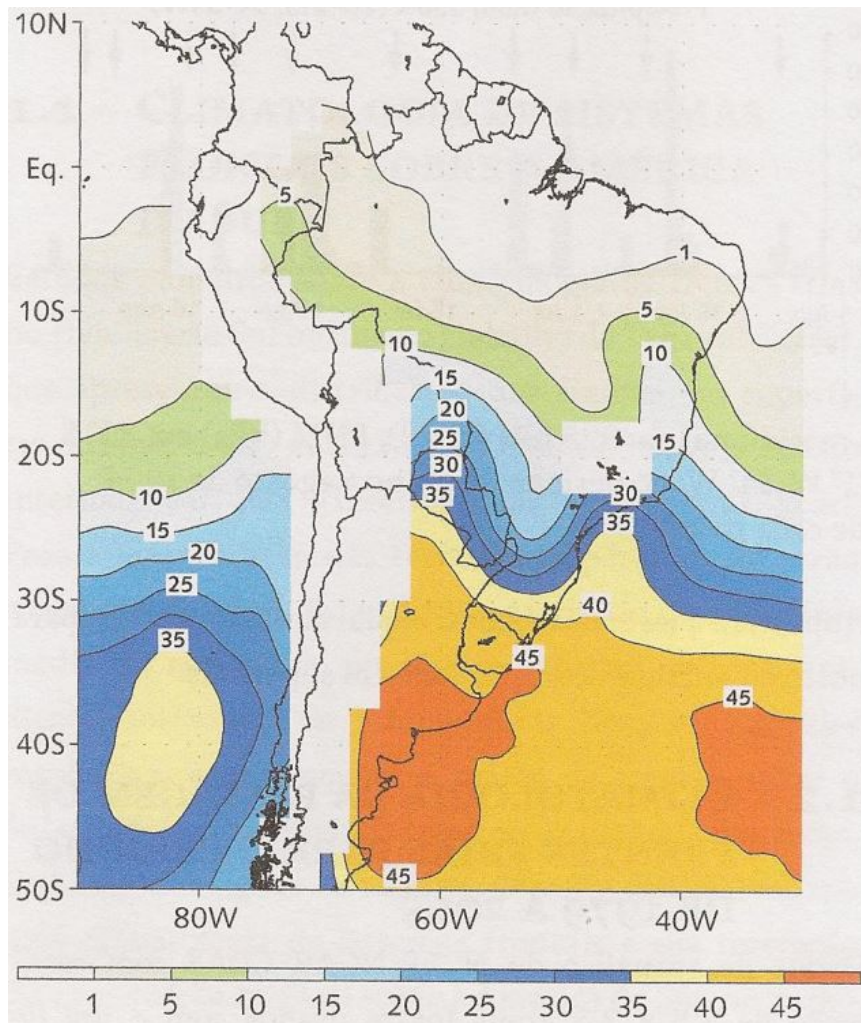


Figura 9 – Número médio anual de passagens de frentes frias durante o período de 1979 a 2005. Áreas onde a pressão em superfície é menor do que 925 hPa nos dados das reanálises CDAS são mascaradas (FERREIRA; CAVALCANTI, 2022)

Ao se tratar da bacia de Campos, é notório perceber que as frentes frias que passam pela região já perderam suas características iniciais. Visto que o contraste térmico entre as massas de ar é menor. Na região das plataformas a frequência de frentes ao longo do ano é relativamente constante, com uma diminuição durante o verão (Dezembro-Fevereiro) (Fig. 10).

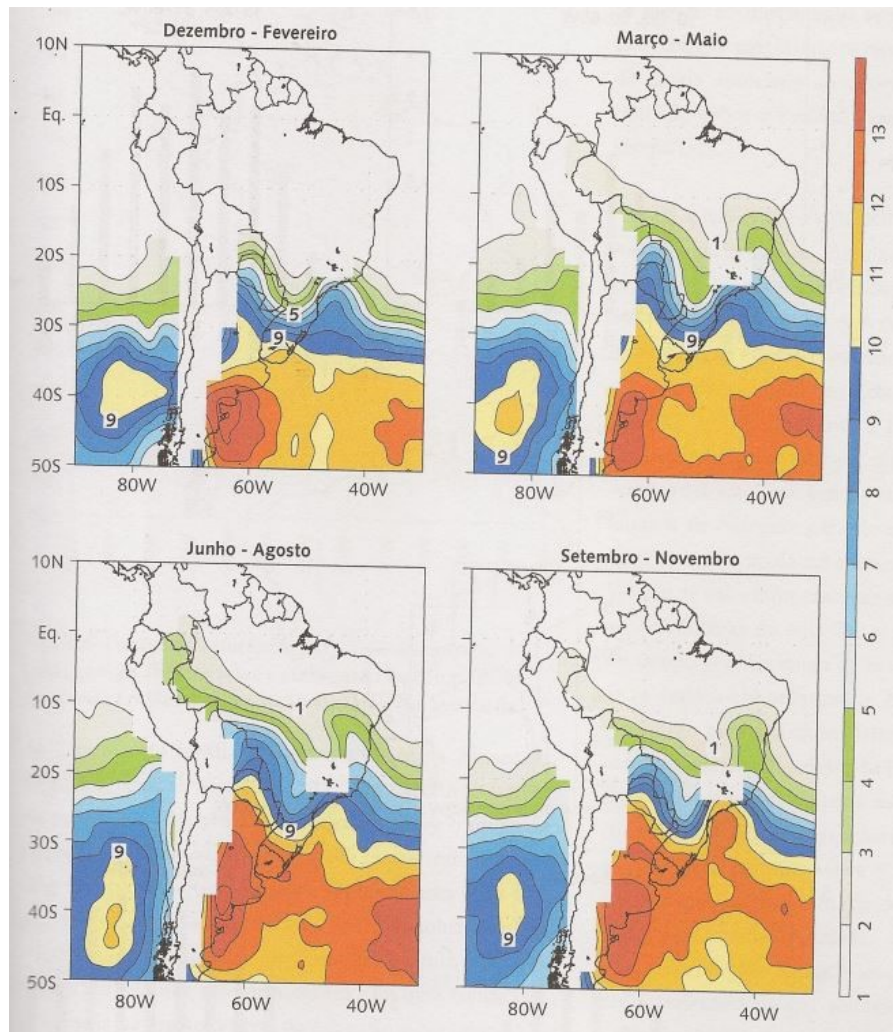


Figura 10 – Número médio anual de passagens de frentes frias durante o período de 1979 a 2005. Áreas onde a pressão em superfície é menor do que 925 hPa nos dados das reanálises CDAS são mascaradas (FERREIRA; CAVALCANTI, 2022)

O comportamento dos oceanos também impacta de forma significativa nas condições meteorológicas da atmosfera e na caracterização do clima do planeta, influenciando direta ou indiretamente atividades econômicas, sociais e em recursos naturais renováveis e não renováveis (PEZZI; SOUZA, 2022).

Na região da CBM (Corrente Brasil-Malvinas) (Fig. 11), onde ocorre o encontro entre a Corrente do Brasil (CB) e a Corrente das Malvinas (CM), existem grandes diferenciais nos gradientes térmicos tanto em caráter espacial quanto temporal. Essa instabilidade, se deve ao fato da interação entre as águas quentes e salinas da CB, e as águas frias e menos salinas da CM. O contraste térmico, entre essas duas massas d'água, corrobora para a geração de intensos gradientes de momento e calor, e de fluxos verticais na descontinuidade entre os fluidos oceano e atmosfera (PEZZI; SOUZA, 2022).

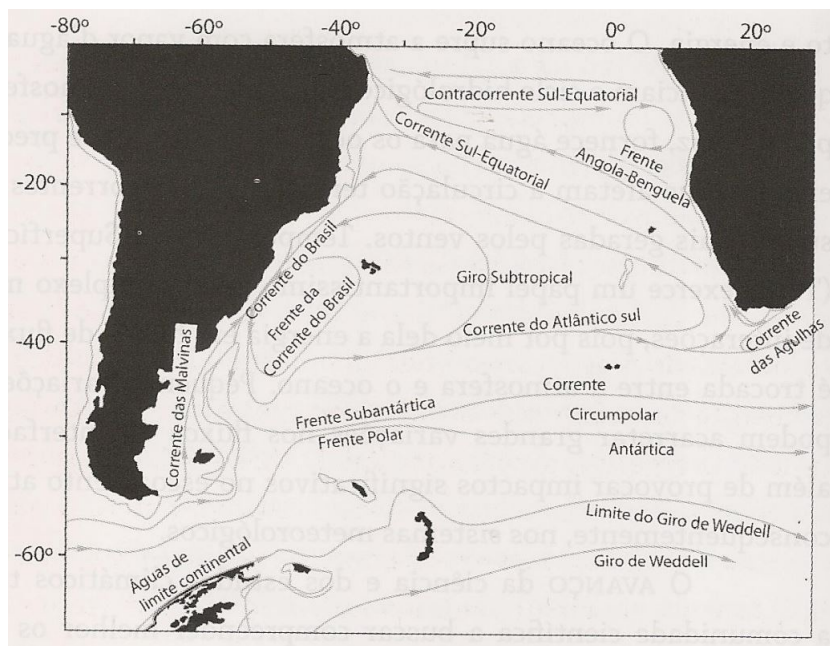


Figura 11 – Circulação superficial média do oceano Atlântico Sul (FERREIRA; CAVALCANTI, 2022)

2.6. Tempestade tropical IBA

A tempestade tropical Iba (Fig. 12), formada em 2019, se tornou a primeira tempestade tropical a ser registrada no Atlântico Sul desde a tempestade tropical Anita em 2010, e a primeira tempestade tropical nomeada após a criação da lista de nomes de ciclones tropicais do Atlântico Sul pelo Centro de Hidrografia da Marinha do Brasil em 2011 (Centro de Hidrografia da Marinha, 2019). A tempestade Iba se formou como uma depressão tropical durante uma monção em 23 de março de 2019, na costa da Bahia (CPTEC, 2019; Centro de Hidrografia da Marinha, 2019). No dia 24 de março, a depressão ganhou força e se tornou uma Tempestade Tropical, nomeada "Iba" pelo Centro de Hidrografia da Marinha do Brasil. Nesta data os ventos máximos, girando no sentido horário, eram de 35 nós (65 km/h) e a pressão central estimada em 1008 hpa (Centro de Hidrografia da Marinha, 2019; ANGELI, 2019). No dia 27 de março, a tempestade perdeu força e foi reclassificada novamente como depressão tropical. Em 28 de março, o fenômeno perdeu as suas características de ciclone tropical e se transformou em um centro de baixa pressão comum em alto-mar (INMET, 2019).

Eventualmente ocorrem tempestades tropicais próximas à costa do sudeste e nordeste brasileiro e isso se dá por conta de dois fatores principais. O primeiro, é a temperatura de superfície do mar acima da média. O segundo, é devido às perturbações no escoamento da atmosfera associado aos sistemas frontais.

No caso particular do derrame ocorrido na plataforma de Marlim Leste, a tem-

pestade IBA foi responsável por severas alterações nas condições de tempo meteorológico sobre o oceano e sobre o litoral leste do nordeste brasileiro e ao se dissolver deslocou-se no sentido sul. Esse deslocamento alterou de forma significativa a circulação atmosférica no entorno da plataforma, o que criou condições propícias para que tarballs alcançassem as praias de Arraial do Cabo e de Búzios.

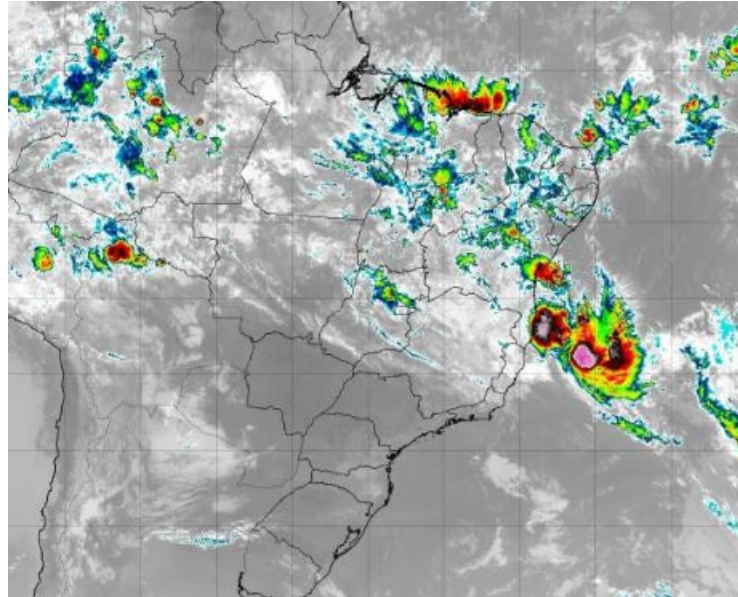


Figura 12 – Imagem de satélite da Tempestade Tropical IBA em 24 de Março de 2019 às 12h45min. Fonte: INMET

2.7. Modelos matemáticos e computacionais utilizados na previsão do tempo e trajetória de uma mancha de óleo derramada no mar

Modelos são ferramentas integradoras, sem as quais dificilmente se consegue uma visão dinâmica de processos nos complexos sistemas ambientais (ROSMAN, 2001). As consequências adversas que surgem com os vazamentos, motivam desde já uma preocupação no que diz respeito não só à monitoração e acompanhamento da mancha de petróleo, mas também na capacidade de diagnosticar e prognosticar eficazmente o comportamento e a trajetória do óleo derramado nas horas seguintes. É neste contexto que se torna relevante o desenvolvimento de modelos de simulação de derrames de óleo, fundamentais para a gerência de análise de riscos, tomada de decisões de contenção em caso de acidentes, planejamento de barreiras flutuantes, determinação das áreas que serão atingidas e afetadas pelo vazamento de óleo, planos de contingência e treinamentos de resposta (ASCE, 1996, VICENTE, 2008).

Os modelos podem ser probabilísticos ou determinísticos, de duas (2D) ou três

(3D) dimensões, sendo governados, dentre outros aspectos, pelos processos de: advecção (vento e corrente), dispersão horizontal (linear, turbulenta e gravitacional), inércia, viscosidade, tensão superficial, emulsificação, transferência de massa, mudanças nas propriedades físico-químicas do óleo e interação do óleo com a linha de costa. Os modelos mais sofisticados abordam ainda o balanço de massa devido à destilação, ou curva de ponto de ebulição, relacionada aos elementos tóxicos, voláteis e aromáticos (ASCE, 1996).

2.7.1. ADIOS 2 (*Automated Data Inquiry for Oil Spills*)

O ADIOS2 é uma ferramenta geralmente usada para uma resposta rápida de como agir perante um derramamento de óleo. Agrega um modelo de intemperismo do óleo, o qual utiliza uma base de dados contendo mais de mil tipos de óleos crus e produtos refinados. O programa fornece previsões rápidas acerca das características e do comportamento do óleo derramado no ambiente marinho. As estimativas feitas, apresentadas em forma de gráficos e de texto, são projetadas para ajudar a responder às perguntas comumente levantadas durante a resposta aos derrames de óleo e sua limpeza. Utilizando equações matemáticas, o programa é capaz de prever: mudanças durante o tempo na densidade, na viscosidade e no índice de água de um óleo ou produto; as taxas com que o óleo evapora da superfície do mar e se dispersa na água; e a taxa em que uma emulsão de óleo-em-água pode se formar. Foi desenvolvido para ser utilizado com a menor quantidade de informações possíveis, podendo as mesmas serem rapidamente estimadas ou obtidas em campo, tal como a velocidade do vento, a altura das ondas, a temperatura, a salinidade ou a densidade da água, o tipo e a quantidade de óleo derramado, e a taxa e a duração do derrame. Fatores importantes tais como a trajetória do óleo são excluídos por não serem modelados facilmente sem grandes quantidades de informação de entrada e habilidade do usuário (NOAA, 2009).

2.7.2. SisBAHIA (*Sistema Base de Hidrodinâmica Ambiental*)

É um sistema profissional de modelos computacionais, registrado pela Fundação Coppetec (órgão gestor de convênios e contratos de pesquisa do COPPE/UFRJ – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro), desenvolvido para projetos, estudos e gestão ambiental de recursos hídricos. Em tal sistema, os modelos são utilizados para previsão do escoamento e movimento das águas, bem como do transporte de grandezas escalares de interesse. O SisBAHIA pode ser empregado em simulações de cenários em águas costeiras, baías, estuários, rios, reservatórios, lagos ou lagoas, visando a compreensão da dinâmica de processos nestes complexos sistemas ambientais (ROSMAN, 2009). O SisBAHIA possui os seguintes módulos:

- *Modelo Hidrodinâmico*: é um modelo da linhagem FIST (Filtered in Space and Time) capaz de simular a circulação hidrodinâmica bidimensional na vertical (2DH) ou tridimensional (3D) em corpos d'água naturais sob diferentes cenários meteorológicos, oceanográficos, fluviais ou lacustres. A linha FIST representa um sistema de modelagem de corpos d'água com superfície livre composto por uma série de modelos hidrodinâmicos, nos quais a modelagem da turbulência é baseada em técnicas de filtragem, semelhantes às empregadas na Simulação de Grandes Vórtices (LES - Large Eddy Simulation).
- *Modelo de Transporte Euleriano*: é um modelo de uso geral para simulação de transporte advectivo-difusivo com reações, para escoamentos 2DH, ou em camadas selecionadas de escoamentos 3D. Modelos de Qualidade de Água e Eutrofização: trata-se de um conjunto de modelos de transporte Euleriano, para simulação acoplada de até 11 parâmetros de qualidade de água e indicadores de eutrofização: sal, temperatura, OD- DBO, nutrientes compostos de nitrogênio e de fósforo e biomassa.
- *Modelo de Transporte Lagrangeano - Determinístico*: é um modelo de uso geral para simulação de transporte advectivo-difusivo com reações, para camadas selecionadas de escoamentos 3D ou 2DH. Este modelo é adequado para simulações de problemas como:
 - Plumais de emissários ou pontos de lançamento de efluentes ao longo da costa;
 - Derrames de óleo, instantâneos ou por período definido;
 - Mistura de massas de água, tempos de troca e renovação de massas de água entre diferentes setores de um corpo d'água;
 - Determinação de tendências de deriva de sedimentos, substâncias dissolvidas ou partículas flutuantes.
- *Modelo de Transporte Lagrangeano - Probabilístico*: acoplado ao modelo anterior, permite obtenção de resultados probabilísticos computados a partir de N eventos ou de resultados ao longo de um período de tempo T. Exemplos de resultados: probabilidade de toque no litoral, probabilidade de passagem de manchas ou plumas de contaminantes, probabilidade de passagem de manchas ou plumas com concentração acima de um valor limite, etc.
- *Modelo de Geração de Ondas*: : é um modelo para geração de ondas por campos de vento permanentes ou variáveis. O modelo permite calcular, ao longo do tempo,

a distribuição no domínio espacial dos parâmetros referentes às ondas geradas tais como: alturas significativas e médias quadráticas, períodos de pico, tensões oscilatórias no fundo devido a ondas, etc.

- *Módulo de Análise & Previsão de Marés*: por meio deste módulo é possível realizar análises harmônicas de registros de níveis ou correntes para obtenção de determinadas constantes. Fornecidas as constantes harmônicas de níveis ou de correntes, previsões de valores em séries temporais com intervalos de tempo definidos pelo usuário, bem como previsões de valores de máximos e mínimos entre uma data inicial e uma final específicas podem ser realizadas neste módulo.

2.8. Artigos Científicos (+específicos)

....

- Desenvolver cronológica e conceitualmente os trabalhos relacionados a sua monografia/dissertação/tese.
- Citar um a um os trabalhos lidos, descrevendo o que os outros autores fizeram e como fizeram.
- Pode incluir várias figuras e tabelas dos trabalhos citados, mas todos devem ser claramente explicados, e devem ser diretamente relacionados ao problema a ser resolvido.
 - Se o artigo é diretamente relacionado ao seu trabalho fale bastante dele, coloque figuras/tabelas;
 - Se o artigo é periférico, citar rapidamente.
- Revisão dos métodos utilizados por outros autores, artigos científicos.
- Descrição do modelo...., citações, referências..., vantagens/desvantagens...
- Nota importante, se o artigo descreve uma metodologia que você vai usar, coloque aqui uma citação rápida e a descrição detalhada da metodologia no capítulo de metodologia. Mas lá precisa citar o autor original.
- Se o artigo tem uma Figura que você vai reproduzir/comparar com seus resultados, inclua aqui esta figura.
- Se o artigo tem uma Tabela que você vai reproduzir/comparar com seus resultados, inclua aqui esta tabela.
- O leitor vai poder fazer a comparação direta do seu resultado com o de outros autores.

2.9. Crítica aos Trabalhos Existentes

....

- Coloque aqui uma crítica aos trabalhos existentes; esta crítica deve ajudar a fundamentar/justificar seu trabalho. A ideia é, os outros não viram o que estou vendo e eu vou fazer!
- Ao final da revisão bibliográfica ressaltar a necessidade e importância de seu trabalho. Destacar as inovações de seu trabalho.
- Ou seja, você precisa justificar - do ponto de vista tecnológico e científico - a necessidade do seu trabalho!
-

3 Metodologia

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

3.1. Coleta e limpeza das amostras de óleo derramado - *Tarballs*

Oito amostras de *tarballs* foram coletadas na Região dos Lagos, RJ no dia 3 de abril de 2019, sendo quatro amostras provenientes da Praia Brava, Armação de Búzios, nomeadas como B-1, B-2, B-3 e B-4, (Fig. 13) e quatro da Prainha de Arraial do Cabo, nomeadas como AC-1, AC-2, AC-3 e AC-4, (Fig. 14). As amostras, acondicionadas em papel alumínio, foram encaminhadas ao laboratório de geoquímica do LENEP/UENF para serem analisadas. Ao chegarem ao laboratório as amostras foram separadas da areia e de outros detritos através da solubilização do óleo intemperizado com diclorometano até a dissolução completa do óleo e, em seguida, foi adicionado sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para remover a água possivelmente emulsionada no óleo. Essa solução foi filtrada, transferida para outro béquer previamente pesado e o solvente foi evaporado, após a evaporação completa do solvente, verificada através da medida de massa constante, as amostras foram pesadas e armazenadas em frascos ambar na geladeira para posteriores análises cromatográficas.

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



Figura 13 – Amostras B-1, B-2, B-3 e B-4 de óleo coletadas na Praia Brava (Armação de Búzios, RJ)

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



Figura 14 – Amostras AC-1, AC-2, AC-3 e AC-4 de óleo derramado coletadas na Prainha (Arraial do Cabo, RJ)

Na Figura 15 encontra-se o fluxograma analítico contendo as etapas de preparação das amostras e as análises cromatográficas necessárias para a caracterização geoquímica das amostras de óleo degradados.

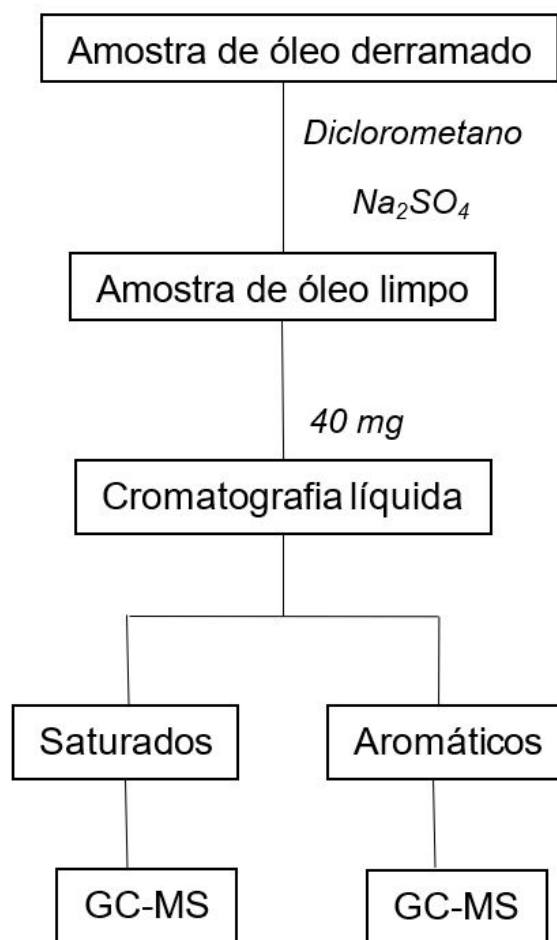


Figura 15 –
Fluxograma das etapas do trabalho

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

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

concentração de 0,02 mg.mL⁻¹. Todos os dados foram processados pelo software MSD Chemstation do equipamento.

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

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

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

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

dos terpanos tricíclicos e pentacíclico (m/z 191) e esteranos (m/z 217). Todos os dados foram processados pelo *software MSD Chemstation* do equipamento.

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