

INFLUÊNCIA DE UM EVENTO METEOROLÓGICO NA TRAJETÓRIA
E NÍVEL DE DEGRADAÇÃO DE AMOSTRAS DE *TARBALLS* DE UM
DERRAMAMENTO DE ÓLEO OCORRIDO NA BACIA DE CAMPOS,
RIO DE JANEIRO

LUCAS RODRIGUES TAVARES

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

MACAÉ - RJ
DEZEMBRO - 2023

**INFLUÊNCIA DE UM EVENTO METEOROLÓGICO NA TRAJETÓRIA
E NÍVEL DE DEGRADAÇÃO DE AMOSTRAS DE *TARBALLS* DE UM
DERRAMAMENTO DE ÓLEO OCORRIDO NA BACIA DE CAMPOS,
RIO DE JANEIRO**

LUCAS RODRIGUES TAVARES

Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Engenheiro de Exploração e Produção de Petróleo.

Orientadora: Prof. Eliane Soares de Souza, D.Sc.

Co-orientador: Prof. Nivaldo Silveira Ferreira, D.Sc.

**MACAÉ - RJ
DEZEMBRO - 2023**

**INFLUÊNCIA DE UM EVENTO METEOROLÓGICO NA TRAJETÓRIA
E NÍVEL DE DEGRADAÇÃO DE AMOSTRAS DE *TARBALLS* DE UM
DERRAMAMENTO DE ÓLEO OCORRIDO NA BACIA DE CAMPOS,
RIO DE JANEIRO**

LUCAS RODRIGUES TAVARES

Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Engenheiro de Exploração e Produção de Petróleo.

Aprovada em 04 de dezembro de 2023.

Comissão Examinadora:

Prof.^ª Georgiana Feitosa da Cruz, D.Sc - LENEP/UENF

Prof. José Ricardo Siqueira, D.Sc - LAMET/UENF

Prof. Nivaldo Silveira Ferreira, D.Sc- LAMET/UENF - (Co-orientador)

Prof.^ª Eliane Soares de Souza, D.Sc - LENEP/UENF - (Orientadora)

Dedicatória

Dedico esta monografia aos meus pais, que sempre fizeram de tudo por mim. Meus maiores orientadores da vida.

Agradecimentos

Inicialmente, gostaria de agradecer à minha mãe, Jarilane Maia Rodrigues Tavares, por seu amor incondicional, paciência, apoio e motivação durante toda a jornada acadêmica e ao meu pai, Salvador Tavares, por ser meu exemplo ao mostrar que mesmo alguém que nasceu com tão pouco, é capaz de conquistar o que quiser se tiver dignidade e perseverança.

À minha amiga Carolina Bastos e ao meu amigo Douglas Ribeiro, com quem dividi não só a sala de aula mas também o convívio, compartilhando as dificuldades e as vitórias, do âmbito acadêmico e da vida, tornando esses anos muito mais leves e divertidos. Pelo companheirismo, amizade, grupos de estudos para as provas, por todas as conversas que nos fizeram evoluir como pessoas e estudantes e por estarem presente nas horas boas e ruins durante a graduação.

Aos meus amigos de infância, Gabriel Maia, Igor Falcão e Júlio Ornelas, por estarem sempre comigo há mais de 15 anos, por acreditarem em mim, me divertirem e servirem de apoio em todos os momentos de dúvida, angústia e tristeza, principalmente nessa reta final da monografia.

Aos meus amigos do LNEP, Daniel Alvarenga, David Dias, Gustavo Escher, Itassu Porto, Kevin Bartelega, Leonam Braga, Letícia Sakai e Nicholas Almeida por todas as experiências trocadas, ensinamentos, parceria e principalmente, ajuda ao longo do curso.

Ao Laboratório de Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo (LNEP), e em especial ao Laboratório de Geoquímica, por todo apoio técnico e estrutural que foi fundamental para a realização dos experimentos e análises necessárias para este estudo. Em especial, à Prof.^ª Georgiana Feitosa, D.Sc e ao Laércio Martins, D.Sc por todo suporte, torcida e paciência todas as vezes que estive no laboratório.

Ao meu co-orientador Prof. Nivaldo Silveira Ferreira, D.Sc, pela orientação nesse trabalho e por todos os ensinamentos e experiências doadas a mim ao longo das outras matérias as quais tive o privilégio de ser seu aluno.

À minha orientadora, Prof.^ª Eliane Soares de Souza, D.Sc, por toda orientação, conhecimento, paciência e dedicação que foram essenciais para o desenvolvimento deste estudo. Agradeço também por seu apoio contínuo, pelo tratamento cuidadoso e pelos ensinamentos valiosos que me guiaram e que foram fundamentais para o sucesso desta pesquisa e para a minha jornada acadêmica. E por fim, agradecer pela oportunidade de ter sido orientado por você na iniciação científica e posteriormente, na monografia.

Agradecimentos

A todos os professores do curso de Engenharia de Petróleo, por todos os ensinamentos que me capacitaram tecnicamente e contribuíram para me tornar o profissional que sou hoje.

Ao PIBIC UENF pela oportunidade de contribuir no projeto e bolsa de estudos.

Epígrafe

"Repetition is the father of learning"

(Lil Wayne)

Sumário

Listas de Figuras

Listas de Tabelas

Acrônimos
---------------------	---

Resumo

Abstract

1 Introdução	1
1.1 Escopo do Problema	3
1.2 Objetivos	4
1.3 Organização do Documento	5
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Composição Química do Petróleo	6
2.2 Produção de Petróleo na Bacia de Campos	10
2.3 Derrames de Petróleo na Bacia de Campos	12
2.4 Processamento Primário de Petróleo e Descrição do Problema Operacional que Causou o Derrame de Óleo na P-53	14
2.5 Intemperismo	18
2.6 Condições Meteorológicas Observadas no Atlântico Sul	24
2.7 Modelos Matemáticos e Computacionais Usados na Previsão, do Tempo e da Trajetória de uma Mancha de Óleo Derramado no Mar	28
3 Metodologia	35

Sumário

3.1 Coleta e limpeza das amostras de óleo derramado - <i>Tarballs</i>	35
3.2 Análise de <i>n</i> -alcanos e Isoprenóides por Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Ionização Chama (CG/DIC)	37
3.3 Separação das Frações de Compostos Saturados, Aromáticos e Polares por Cromatografia Líquida	38
3.4 Análise Geoquímica dos Compostos Biomarcadores Saturados do Petróleo por Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)	38
3.5 Levantamento de Dados Meteorológicos	39
4 Resultados e Discussões	40
4.1 Porcentagem das Frações de Compostos no Óleo Derramado	40
4.2 Avaliação do Índice de Intemperismo de <i>n</i> -alcanos e Isoprenóides	41
4.3 Avaliação do Intemperismo Sobre os Compostos Biomarcadores Saturados	45
4.4 Avaliação dos Eventos Meteorológicos Mais Influentes Sobre a Trajetória e o Intemperismo do Óleo Derramado	47
5 Conclusões	52
5.1 Conclusões	52
5.2 Sugestões Para Trabalhos Futuros	54
5.3 Apresentação de Trabalho em Congresso	54
Referências	58
Apêndice A – Cromatogramas de <i>n</i>-alcanos Obtidos por CG-DIC (<i>Fingerprints</i>)	64
Apêndice B – Cromatogramas m/z 191 (CG-EM)	65
Apêndice C – Cromatogramas m/z 217 (CG-EM)	66
Índice Remissivo	67

Lista de Figuras

1	Mapa de parte do litoral do Rio de Janeiro com as localizações das cidades de Arraial do Cabo e de Armação dos Búzios, da Bacia de Campos e dos campos produtores, com destaque para o campo de Marlim Leste, local do derrame. Fonte: Adaptada de (http://www.anp.gov.br/images)	3
2	Exemplo de parafinas normais e ramificadas. Fonte: HUNT; HUC (1997); SOLOMONS; FRYHLE (2008)	7
3	Estrutura molecular dos isoprenóides pristano e fitano. Fonte: TISSOT et al., (1984)	7
4	Estrutura molecular do C_{30} hopano e colestano. Fonte: PETERS et al., (2007)	8
5	Estrutura molecular dos compostos aromáticos naftaleno e antraceno. Fonte: PETERS et al., (2007)	9
6	Mapa de Localização dos 41 campos da Bacia de Campos. Muitos dos campos possuem reservas em mais de um tipo de reservatório; estão indicados somente os reservatórios mais importantes (de acordo com as reservas originais recuperáveis) para cada campo. Campos: GP (Garoupa), PG (Pargo), GPN (Garoupinha), BG (Bagre), NA (Namorado), BD (Badejo), CH (Cherne), EN (Enchova), BI (Bicudo), PM (Pampo), BO (Bonito), LI (Linguado), CO (Corvina), VL (Viola), PA (Parati), CG (Congro), PU (Piraúna), ENO (Enchova Oeste), ANQ (Anequim), CRP (Carapeba), TR (Trilha), VM (Vermelho), MO (Moréia), MA (Marimbá), AB (Albacora), MRL (Marlim), MLH (Malhado), ABL (Albacora Leste), FR (Frade), MLL (Marlim Leste), VD (Voador), NEN (Nordeste de Namorado), MLS (Marlim Sul), ESP (Espadarte), BR (Barra-cuda), BIJ (Bijupirá), SA (Salema), CRT (Caratinga), RO (Roncador), JUB (Jubarte) e CHT (Cachalote). Fonte: (BRUHN, 2003; CHANG et al., 2006)	11

Lista de Figuras

7	Esquema de instalação de processamento primário de produção complexo. Fonte: BRASIL et al., (2014)	15
8	Esquemático de um sistema simples de água oleosa. Fonte: BRASIL et al., (2014)	16
9	Imagen da plataforma P-53. Fonte: http://www.forship.com/pt-BR/projetos/Projeto.html?idProj=37	17
10	Processos de intemperismo que afetam o óleo derramado no mar. Fonte: Adaptada de ITOPF (2014)	19
11	Número médio anual de passagens de frentes frias durante o período de 1979 a 2005. Fonte: FERREIRA e CAVALCANTI (2022)	25
12	Número médio anual de passagens de frentes frias durante o período de 1979 a 2005. a) Dezembro a Fevereiro. b) Março a Maio. c) Junho a Agosto. d) Setembro a Novembro. Fonte: Adaptada de FERREIRA E CAVALCANTI (2022)	26
13	Circulação superficial média do oceano Atlântico Sul. Fonte: Adaptada de Ferreira e Cavalcanti (2022)	27
14	Imagen de satélite da Tempestade Tropical IBA em 24 de março de 2019 às 12h45min. Fonte: CPTEC (2019)	28
15	a) e b) Amostras de <i>tarballs</i> identificadas na praia de Praia Brava, Armação dos Búzios. c) Amostras de <i>tarballs</i> identificadas na praia de Prainha, Arraial do Cabo Fonte: Autor	35
16	a) Amostras AB-1, AB-2 e AB-3 de <i>tarballs</i> coletadas na Praia Brava (Armação dos Búzios, RJ). b) Amostras AC-1, AC-2 e AC-3 de <i>tarballs</i> coletadas na Prainha (Arraial do Cabo, RJ). Fonte: Autor	36
17	Fluxograma das etapas do trabalho. Fonte: Autor	37
18	Diagrama ternário contendo as porcentagens de compostos saturados, aromáticos e polares (NSO) das amostras AC-1, AC-2, AC-3, coletadas na Prainha, Arraial do Cabo, e AB-1, AB-2, AB-3 coletadas na Praia Brava em Armação dos Búzios.	41

Lista de Tabelas

19	Distribuição das concentrações médias e respectivos desvios padrões de <i>n</i> -alcanos (<i>n-C</i> ₁₇ a <i>n-C</i> ₃₁) e isoprenóides pristano e fitano para as amostras de <i>tarballs</i> coletadas das praias de Arraial do Cabo e Armação dos Búzios.	43
20	Valores médios do índice de intemperismo e da razão pristano/fitano (Pr/F) obtidos para as amostras de <i>tarballs</i> coletadas nas praias de Arraial do Cabo e Armação dos Búzios.	44
21	Valores médios das razões diagnósticas de biomarcadores saturados para as amostras de <i>tarballs</i> coletadas das praias de Arraial do Cabo e Armação dos Búzios.	46
22	Mapa da trajetória do ciclone Iba gerado na plataforma do Google Earth conforme posições geográficas informadas pelo SMM, intervaladas a cada 12 horas. Legenda: Dias 23, 24, 27 de março (27MAR2019-12Z) indicam “Depressão Tropical”. Dias 25, 26 e 27 de março (27MAR2019-00Z) indicam “Tempestade Tropical”. Dia 28 de março indica “Baixa pressão”. Fonte: Adaptado de SMM (2019)	48
23	Imagen de satélite da tempestade Iba retirada do site do CPTEC no dia 25 de março às 04h15min, com a indicação do sentido horário dos ventos gerados pela tempestade e a localização aproximada da plataforma P-53. Fonte: Adaptado de CPTEC (2019)	49
24	Mapa elaborado pela COPROD/CGMAC/IBAMA com indicativo de origem de vazamento de óleo na plataforma P-53. Fonte: CPRD, CG-MAC e IBAMA (2019)	50
25	Mapa do Estado do Rio de Janeiro contendo a probabilidade de algumas praias serem atingidas em caso de derrames gerados na Bacia de Campos. Fonte: Adaptado do Jornal “O Globo”	51
26	Cromatogramas obtidos por CG-DIC das amostras de Armação dos Búzios e Arraial do Cabo.	64
27	Cromatogramas de massas dos biomarcadores saturados m/z 191 das amostras de Armação dos Búzios e Arraial do Cabo.	65
28	Cromatogramas de massas dos biomarcadores saturados m/z 217 das amostras de Armação dos Búzios e Arraial do Cabo.	66

Listas de Tabelas

1	Porcentagens das concentrações de compostos saturados, aromáticos e polares (NSO) das amostras de <i>tarballs</i> coletadas das praias de Arraial do Cabo e Armação dos Búzios.	40
2	Concentrações de <i>n</i> -alcanos, isoprenóides (mg/g de óleo) e valores do índice de intemperismo calculado para as amostras de <i>tarballs</i> coletadas de Arraial do Cabo e Armação dos Búzios.	42
3	Valores médios das razões diagnósticas de Terpano Tricíclico C_{21} /Terpano Tricíclico C_{23} , Terpano Tricíclico C_{20} /Terpano Tricíclico C_{23} , porcentagem do esterano C_{29} (S+R) e C_{30} Hopano/Colestano $C_{27} \alpha\alpha\alpha$ (S+R) das amostras de <i>tarballs</i> coletadas nas praias de Armação dos Búzios e de Arraial do Cabo.	45

Nomenclatura

Acrônimos

<i>API</i>	<i>American Petroleum Institute</i>
<i>ADIOS</i>	<i>Automated Data Inquiry for Oil Spills</i>
<i>BTEX</i>	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
<i>CB</i>	Corrente do Brasil
<i>CBM</i>	Corrente Brasil-Malvinas
<i>CM</i>	Corrente das Malvinas
<i>CG-DIC</i>	Cromatografia Gasosa com Detecção de Ionização de Chama
<i>CG-EM</i>	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas
<i>DT</i>	Depressão Tropical
<i>F</i>	Fitano
<i>FIST</i>	<i>Filtered in Space and Time</i>
<i>FPU</i>	<i>Floating and Production Unit</i>
<i>GNOME</i>	<i>General NOAA Oil Modeling Environment</i>
<i>HAZMAT</i>	<i>Hazardous Materials</i>
<i>HAZOP</i>	<i>Hazard and Operability Study</i>
<i>HPA</i>	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
<i>m/z</i>	Razão massa/carga do fragmento
<i>NOAA</i>	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
<i>NSO</i>	Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio
<i>OILMAP</i>	<i>Oil Spill Predicting Model System</i>
<i>OSCAR</i>	<i>Oil Spill Contingency and Response</i>
<i>Pr</i>	Pristano
<i>SAO</i>	Separador Água-Óleo
<i>SisBAHIA</i>	Sistema Base de Hidrodinâmica Ambiental
<i>SIM</i>	Single Ion Monitoring
<i>SIMAP</i>	<i>Spill Impact Maping</i>
<i>TOG</i>	Teor de Óleos e Graxas
<i>TT</i>	Tempestade Tropical

INFLUÊNCIA DE UM EVENTO METEOROLÓGICO NA TRAJETÓRIA E NÍVEL DE DEGRADAÇÃO DE AMOSTRAS DE TARBALLS DE UM DERRAMAMENTO DE ÓLEO OCORRIDO NA BACIA DE CAMPOS, RIO DE JANEIRO

Resumo

Derramamentos de petróleo geram grandes prejuízos para a vida marinha e terrestre, à saúde humana e aos recursos naturais. Portanto, entender o destino e o comportamento do óleo derramado no ambiente é extremamente importante para a avaliação dos danos ambientais, para previsão do potencial de impacto, a médio e longo prazo, e para decidir quais deverão ser as medidas de remediação mais eficazes. Neste trabalho foram analisadas amostras de petróleo degradado (*tarballs*) provenientes de um derrame acidental de petróleo no mar ocorrido na plataforma P-53, Campo de Marlim Leste, Bacia de Campos, após a passagem da Tempestade Tropical Iba pela região. As amostras de *tarballs* foram coletadas nas praias de Armação dos Búzios e Arraial do Cabo, RJ, no dia 3 de abril de 2019. O objetivo deste trabalho foi avaliar a alteração composicional dos componentes da fração de hidrocarbonetos saturados das amostras, visando analisar o seu nível de degradação e até onde a Tempestade Tropical Iba influenciou no tempo e na trajetória de deslocamento da mancha, levando o óleo a tocar as praias. Para auxiliar esta estimativa, foram usados dados meteorológicos levantados na região de ocorrência do derrame, um mês antes da coleta das amostras de *tarballs* nas praias. Para atingir este objetivo, as frações de hidrocarbonetos saturados presentes nas amostras foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização chama (CG/DIC) para a análise de *n*-alcanos e isoprenóides, usados no cálculo do índice de intemperismo do óleo. Estas frações também foram analisadas por cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG/EM) de modo a levantar os valores das razões diagnósticas de biomarcadores do petróleo. As amostras de Armação dos Búzios, apresentaram índice de intemperismo de 1,67, enquanto as de Arraial do Cabo índice de 1,15, o que indicou um maior grau de degradação das amostras de Armação dos Búzios. O mesmo comportamento foi observado quando se analisou as razões diagnósticas de biomarcadores saturados. Assim, foi possível concluir que o óleo que chegou nas praias de Armação dos Búzios ficou no mar por mais tempo.

Palavras chave: Derrame de petróleo, Tempo de residência no mar, Região dos Lagos, Bacia de Campos, Tempestade Tropical Iba.

INFLUENCE OF A WEATHER EVENT ON THE TRAJECTORY AND DEGRADATION LEVEL OF TARBALLS SAMPLES FROM AN OIL SPILL OCCURRED IN THE CAMPOS BASIN, RIO DE JANEIRO

Abstract

Oil spills cause great damage to marine and terrestrial life, human health and natural resources. Therefore, understanding the fate and behavior of oil spilled into the environment is extremely important for assessing environmental damage, predicting the potential impact in the medium and long terms, and deciding the most effective remediation measures. In this work, samples of degraded oil (tarballs) were analyzed from an accidental oil spill at sea that occurred on the P-53 platform, Marlim Leste Field, Campos Basin, after Tropical Storm Iba passed through the region. Tarball samples were collected on the beaches of Armação dos Búzios and Arraial do Cabo, RJ, on April 3rd, 2019. The objective of this work was to evaluate the compositional change of the components of the saturated hydrocarbon fraction of the samples, aiming to analyze how much These samples were degraded and Tropical Storm Iba influenced the time and trajectory of the slick's displacement, causing the oil to touch the beaches. To assist this estimate, meteorological data collected in the Campos Basin oil production region, one month before the collection of tarball samples on the beaches, were used. To achieve this objective, the saturated hydrocarbon fractions present in the samples were analyzed by gas chromatography with a flame ionization detector (GC/FID) for the analysis of *n*-alkanes and isoprenoids, used in calculating the oil weathering index. These fractions were also analyzed by gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC/MS) in order to determine the values of the diagnostic ratios of petroleum biomarkers. The samples from Armação dos Búzios had a weathering index of 1.67, while those from Arraial do Cabo had an index of 1.15, which indicated a greater degree of degradation of the samples from Armação dos Búzios. The same behavior was observed when analyzing the diagnostic ratios of saturated biomarkers. Thus, it was possible to conclude that the oil that arrived on the beaches of Armação dos Búzios remained longer at the sea.

Keywords: Oil spill, Oil residence time in the sea, Região dos Lagos, Campos Basin, Tropical Storm Iba

1 Introdução

A entrada de petróleo no mar pode ter diferentes fontes: exsudações 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 (BOARD; COUNCIL, 2003). Além disso, perdas catastróficas durante acidentes com navios petrolíferos podem ser fontes de derramamento de óleo no mar (LUCAS; MACGREGOR, 2006). O derramamento de petróleo gera grandes prejuízos para a vida marinha e terrestre, à saúde humana e aos recursos naturais. Desta forma, é de suma importância conhecer a composição química do óleo derramado como forma de desenvolver estratégias de remediação eficientes, pois esta composição influencia diretamente nas propriedades físico-químicas, destino e comportamento do óleo (PASSOW; LEE, 2022).

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 assolho marinho e antropogênicas, sendo derivadas principalmente do transporte, da lavagem de tanques e de operações rotineiras de plataformas de produção e de navios petrolíferos, como carga e descarga de petróleo (CLARK, 1977; 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 tempo meteorológico 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.

1.1 Escopo do Problema

Entre os dias 3 e 4 de abril de 2019 foram encontradas *tarballs* (petróleo degradado) na Praia Brava (Armação dos 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 (Figura 1) (ANP, 2020). 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 e normalmente conduz as manchas de petróleo, devidamente correntes de acidentes com derramamento na região da Bacia de Campos, para a região sul do país. (PEZZI *et al.*, 2016).

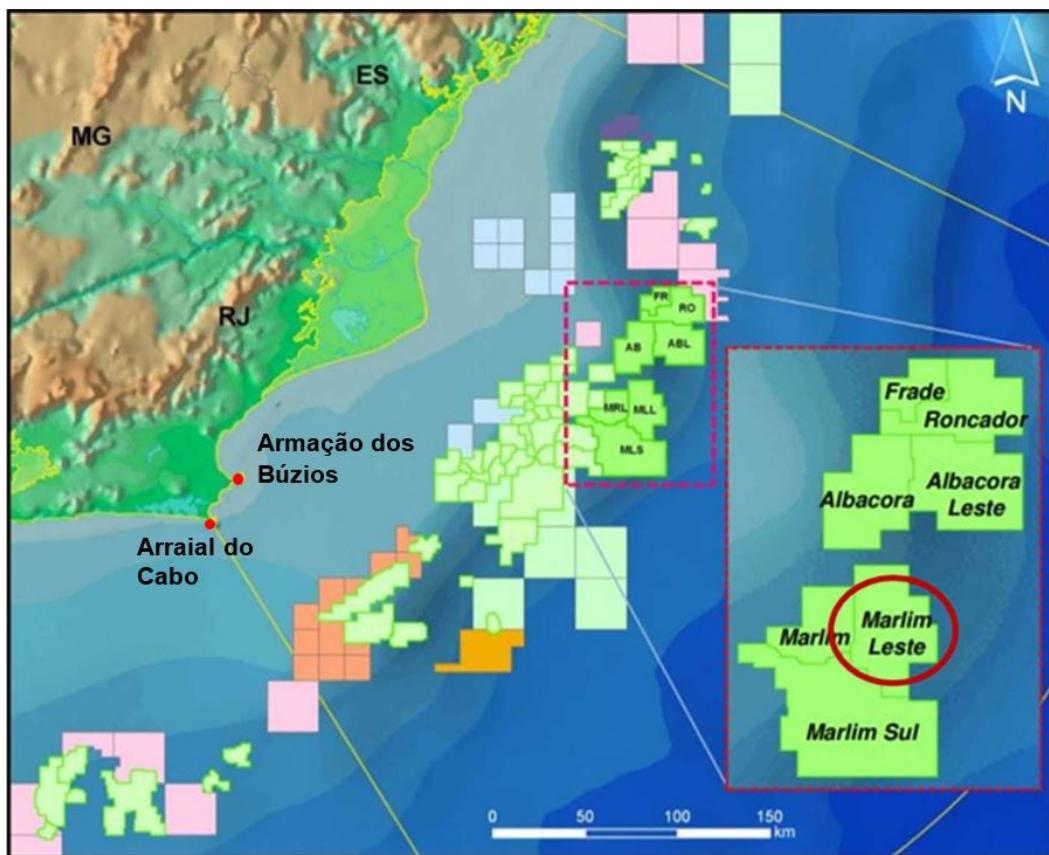


Figura 1: Mapa de parte do litoral do Rio de Janeiro com as localizações das cidades de Arraial do Cabo e de Armação dos Búzios, da Bacia de Campos e dos campos produtores, com destaque para o campo de Marlim Leste, local do derrame. Fonte: Adaptada de (<http://www.anp.gov.br/images>)

1.2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Objetivo geral:

Caracterizar amostras de petróleo degradado (*tarballs*) coletadas na Praia Brava, Armação dos Búzios e na Prainha, Arraial do Cabo, Região dos Lagos, provenientes de um derrame de petróleo 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 do derrame entre os dias 23 e 28 de março de 2019.

- 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, *n*-alcanos, isoprenóides e biomarcadores saturados.
- Avaliar os dados compilados das condições meteorológicas e oceanográficas observadas na região de produção de petróleo da Bacia de Campos, na época do derrame, para contribuir com os estudos relacionados com a trajetória de uma mancha de óleo derramado na região da Bacia de Campos.
- 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 feito pelo Prof. Paulo César Rosman (COPPE/UFRJ).

1.3 Organização do Documento

No Capítulo 2, “Revisão Bibliográfica”, apresenta-se neste capítulo uma revisão bibliográfica detalhada dos trabalhos, técnicos e científicos, que estão diretamente relacionados com este trabalho e foram utilizados para embasá-lo.

No Capítulo 3, “Metodologia”, apresenta-se neste capítulo a metodologia científica a ser utilizada no desenvolvimento deste trabalho. Inclui-se informações sobre a classificação da pesquisa (área da pesquisa), instrumentos utilizados (materiais e equipamentos), amostras, experimentos, formas de análise e interpretação.

No Capítulo 4, “Resultados e Discussões”, apresenta-se neste capítulo os resultados obtidos através das análises por cromatografia líquida, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e gasosa com detecção de ionização em chama.

No Capítulo 5, “Conclusões”, apresenta-se neste capítulo as conclusões a partir dos resultados das análises geoquímicas, sugestões para trabalhos futuros e o resumo expandido do trabalho apresentado em congresso.

2 *Revisão Bibliográfica*

Apresenta-se neste capítulo uma revisão bibliográfica detalhada dos trabalhos, técnicos e científicos, que estão diretamente relacionados ao trabalho.

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, 2016). No petróleo, existem ainda, moléculas 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 *et al.*, 1984; PETERS; MOLDOWAN, 1991; WANG *et al.*, 2006b).

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 (BOARD; COUNCIL, 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 alkanos (HUNT; HUC, 1997; SOLOMONS; FRYHLE, 2008). Elas podem possuir cadeias normais ou ramificadas, como pode ser observado na Figura 2.

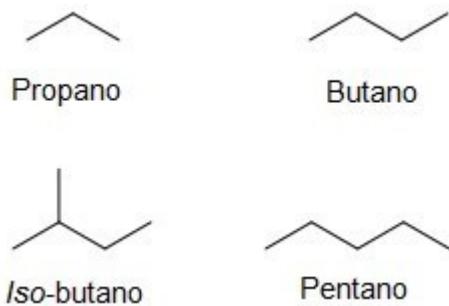


Figura 2: Exemplo de parafinas normais e ramificadas. Fonte: HUNT; HUC (1997); SOLOMONS; FRYHLE (2008)

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}) (Figura 3), que somados representam 55% dos isoprenóides presentes no petróleo (TISSOT *et al.*, 1984).

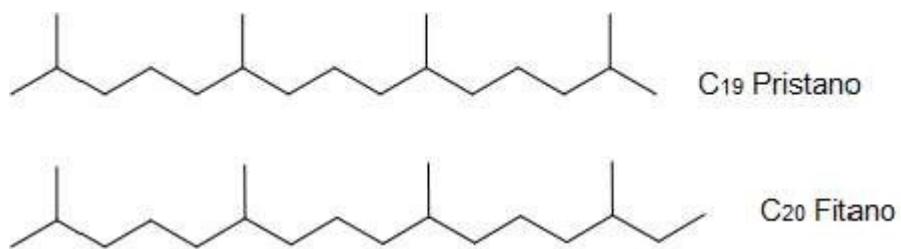


Figura 3: Estrutura molecular dos isoprenóides pristano e fitano. Fonte: TISSOT et al., (1984)

A análise da distribuição dos alcanos em óleos derramados auxilia na identificação da origem do derrame e possibilita o monitoramento geoquímico das mudanças compostionais do óleo, geradas pelos processos de intemperismo, que serão discutidos posteriormente (WANG *et al.*, 2006b).

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, 2008). Os compostos mais comuns desta classe no petróleo contém cinco ou seis átomos de carbono, o metilciclopentano e o metilciclohexano (TISSOT *et al.*, 1984; HUNT; HUC, 1997). Os policicloalcanos são um grupo muito importante de compostos, pois contém 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.*, 2007).

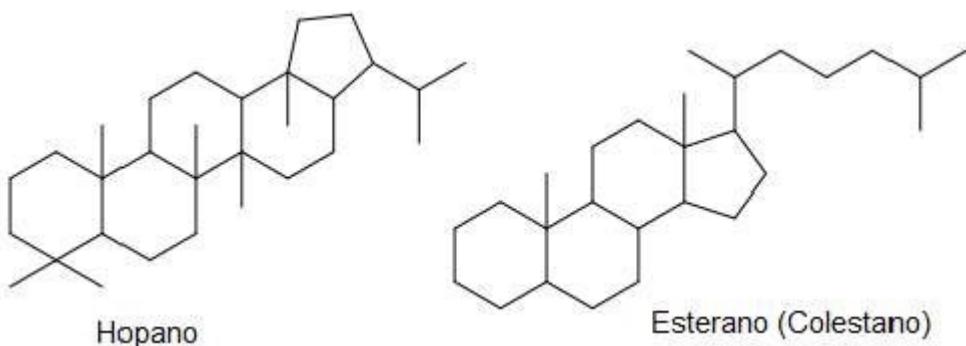


Figura 4: Estrutura molecular do C_{30} hopano e colestano. Fonte: PETERS *et al.*, (2007)

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 percursos 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, 2008; PETERS *et al.*, 2007). 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.*, 2007; WANG *et al.*, 2006b).



Figura 5: Estrutura molecular dos compostos aromáticos naftaleno e antraceno. Fonte: PETERS *et al.*, (2007)

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; HUC, 1997). 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.*, 2006b).

As propriedades particulares dos compostos polares podem fornecer indicações específicas que são úteis para reconstruir processos envolvendo interações petróleo/água e petróleo/rocha, como por exemplo a migração secundária. Os tipos de compostos NSO, que foram caracterizados no petróleo, são compostos básicos de nitrogênio, compostos de nitrogênio não básicos e vários compostos de oxigênio (ácidos carboxílicos, fenóis e cetonas). A complexidade da abordagem analítica e a incertezas relacionadas têm sido um dos principais limites para uma melhor interpretação da ocorrência dos compostos NSO em petróleos brutos (GALIMBERTI *et al.*, 2000).

2.2 Produção de Petróleo na Bacia de Campos

A Bacia de Campos (Figura 6) tem uma área de 100.000 km² e se estende do estado do Espírito Santo, próximo à cidade de Vitória, até Arraial do Cabo, litoral norte do estado do Rio de Janeiro. Do ponto de vista geológico, é definida como uma região de uma margem continental entre Alto de Vitória a 20,5° Sul e alto do Cabo Frio a 24° Sul, com a costa como fronteira ocidental e a longitude de 38° Oeste (BRUHN *et al.*, 2003).

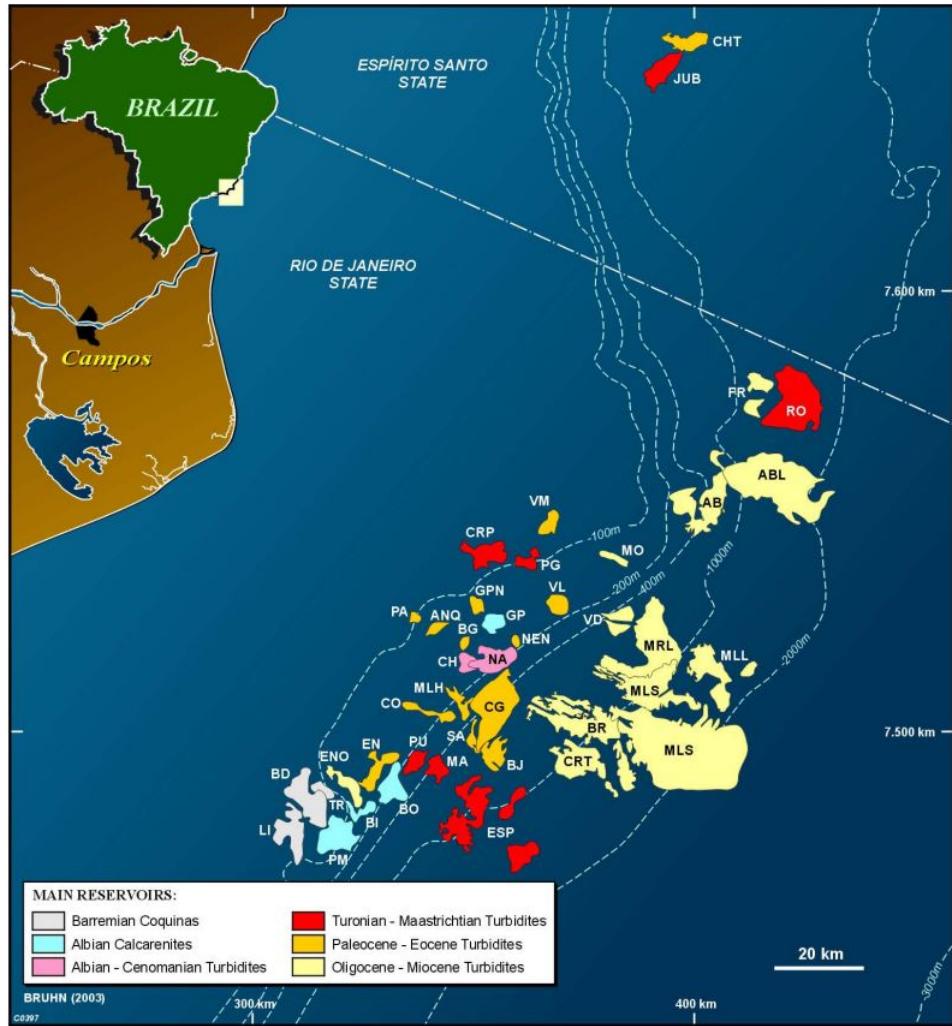


Figura 6: Mapa de Localização dos 41 campos da Bacia de Campos. Muitos dos campos possuem reservas em mais de um tipo de reservatório; estão indicados somente os reservatórios mais importantes (de acordo com as reservas originais recuperáveis) para cada campo. Campos: GP (Garoupa), PG (Pargo), GPN (Garoupinha), BG (Bagre), NA (Namorado), BD (Badejo), CH (Cherne), EN (Enchova), BI (Bicudo), PM (Pampo), BO (Bonito), LI (Linguado), CO (Corvina), VL (Viola), PA (Parati), CG (Congro), PU (Piraúna), ENO (Enchova Oeste), ANQ (Anequim), CRP (Carapeba), TR (Trilha), VM (Vermelho), MO (Moréia), MA (Marimbá), AB (Albacora), MRL (Marlim), MLH (Malhado), ABL (Albacora Leste), FR (Frade), MLL (Marlim Leste), VD (Voador), NEN (Nordeste de Namorado), MLS (Marlim Sul), ESP (Espadarte), BR (Barracuda), BIJ (Bijupirá), SA (Salema), CRT (Caratinga), RO (Roncador), JUB (Jubarte) e CHT (Cachalote). Fonte: (BRUHN, 2003; CHANG et al., 2006)

Segundo Portella, foi no final da década de 1950 que se iniciou a exploração de petróleo na Bacia de Campos, com uma campanha da Petrobras para aquisição de dados sísmicos bidimensionais em águas rasas. Alguns dos principais campos de petróleo na Bacia de Campos foram descobertos na década de 1970, a partir de uma campanha de perfuração de poços, também em águas rasas. Estes campos possuíam diferentes tipos de rochas-reservatório, como: carbonatos de idade Albiana no Campo de Garoupa, coquinas de idade Aptiana nos Campos de Badejo e Linguado, arenitos de idade Eoceno no Campo de 4 Enchova, e arenitos turbidíticos de idade Cenomaniana no Campo de Namorado, considerado o primeiro campo gigante descoberto no Brasil. As primeiras descobertas em águas profundas na Bacia de Campos ocorreram na década de 1980, e incluem os campos gigantes de Albacora e Marlim, com oportunidades exploratórias em turbiditos de diferentes níveis cronoestratigráficos, datados no Mioceno e Oligo-Mioceno, respectivamente. Com o investimento contínuo em exploração e tecnologia de perfuração nesta bacia, na década de 1990 foram descobertos novos campos, como Marlim Sul e Roncador (PORTELLA, 2017).

Ainda segundo Portella, a fase de exploração de petróleo em águas ultra profundas nesta bacia ocorreu após a promulgação da Lei do Petróleo (Lei nº 9.478/97) e a criação da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 1998. Nesta fase também foram feitas novas descobertas em águas rasas. Algumas das descobertas mais importantes na década de 90 foram os campos de Maromba, Papa-Terra, Peregrino, Xerelete, Parque das Conchas e Parque das Baleias (PORTELLA, 2017).

Desde o início da produção comercial de petróleo, em 1977, a Bacia de Campos vem desempenhando um papel valioso no desenvolvimento tecnológico no Brasil e o cenário globalizado (PETROBRAS, 2017), sendo responsável por aproximadamente 32% do óleo brasileiro, e também sendo a rota de passagem de navios petroleros (PIQUET *et al.*, 2017; ANP, 2018).

2.3 Derrames de Petróleo na Bacia de Campos

Derramamentos de petróleo podem ocorrer por falhas nas atividades de E&P. Em março de 2001, após o naufrágio da Unidade Estacionária de Produção P-36, na Bacia de Campos, em lâmina d'água de 1300 metros, óleo diesel e óleo armazenados na plataforma foram derramados no oceano. Uma campanha de amostragem ambiental de 8 a 10 dias após o acidente foi realizada e os resultados indicaram nenhuma

alteração significativa na qualidade da água do mar (GABARDO *et al.*, 2011).

Esses eventos mobilizaram um número significativo de profissionais da Petrobras para minimizar os efeitos e avaliar de forma mais eficaz as mudanças ambientais após derramamentos de óleo. Com base na experiência das avaliações de impacto de derramamento de óleo, a Petrobras se concentrou no desenvolvimento e aprimoramento das seguintes ferramentas para preparação e resposta a emergências: modelagem de cenários de derramamento de óleo para planejamento de contingência, mapas de sensibilidade, sensoriamento remoto, análise química forense, avaliação ambiental e monitoramento, restauração de manguezais e zonas úmidas e modelo de simulação de transporte subterrâneo de contaminantes (GABARDO *et al.*, 2011). Além disso, uma das lições aprendidas pela Petrobras foi que os aspectos legais devem ser uma das preocupações necessariamente envolvidas na concepção, planejamento e execução da resposta à emergências (GABARDO *et al.*, 2011).

No dia 9 de novembro de 2011, um vazamento de petróleo foi detectado nas proximidades do Campo de Frade, na Bacia de Campos, a 120 quilômetros da costa do Estado do Rio e a cerca de 1200 metros de profundidade. A petroleira americana Chevron, operadora do campo, foi a responsável pelo acidente, provocado pelo excesso de pressão aplicada na perfuração dos poços. Com isso, surgiram rachaduras nas rochas do leito oceânico, por onde vazaram 3700 barris de óleo. O vazamento foi descoberto por meio de submarinos operados à distância. Mesmo com o plano de emergência criado pela petrolífera, após uma semana a mancha de óleo já atingia 60 quilômetros quadrados. O plano da Chevron, aprovado pela ANP consistia em utilizar uma lama pesada para ajudar a fechar o poço; e em seguida seria usado cimento para abandoná-lo de forma definitiva. Mesmo assim o vazamento continuava e, a cada dia, o acidente tomava maiores proporções (ANP, 2016).

Em setembro de 2013, a Chevron fechou um acordo que pôs fim às ações civis avaliadas em US\$ 17,5 bilhões. O acordo, negociado durante quase um ano, incluiu R\$ 300 milhões em compensações pelo derramamento dos 3700 barris no oceano. Desse total, R\$ 95 milhões foram destinados a projetos sociais e ambientais. Segundo a ANP, o derrame de petróleo não causou danos ambientais tangíveis e nunca chegou perto da costa brasileira nem provocou feridos (ANP, 2016).

2.4 Processamento Primário de Petróleo e Descrição do Problema Operacional que Causou o Derrame de Óleo na P-53

No reservatório de um campo produtor, o petróleo encontra-se em uma fase líquida/oleosa denominada óleo. Ao chegar a superfície, os hidrocarbonetos mais leves e outros gases como o gás sulfídrico (H_2S) e o dióxido de carbono (CO_2), surgem também na fase vapor em equilíbrio termodinâmico com a fase oleosa. Esse fato se deve por conta da queda de pressão durante a elevação do petróleo à superfície e às quedas de pressão localizadas em válvulas de controle nas instalações de produção (BRASIL *et al.*, 2014; THOMAS, 2004).

Além das fases oleosa e gasosa, em um campo de petróleo normalmente também há a produção de água após um período de operação, seja por estar presente no reservatório inicialmente ou pela sua injeção, em um processo que busca estimular o fator de recuperação do petróleo (THOMAS, 2004).

O processamento primário de petróleo tem como objetivos: promover a separação das três fases mencionadas anteriormente em equipamentos conhecidos como separadores; tratar a fase oleosa para reduzir o teor de água emulsionada e dos sais nela dissolvidos; tratar a fase gasosa para redução do teor de água (vapor) e de outros contaminantes eventualmente presentes; tratar a água separada do petróleo, para descarte e/ou reinjeção em poços produtores (BRASIL *et al.*, 2014; THOMAS, 2004).

A Figura 7 representa um esquema com as principais etapas que compõe o processamento primário que ocorre na região produtora de petróleo, em instalações de superfície localizadas na terra ou no mar, denominadas instalações de produção (ARNOLD; STEWART, 1986). Dependendo da previsão da quantidade de fluidos produzidos e com base em um estudo de viabilidade técnico-econômica, a instalação de superfície pode variar em complexidade, sendo que: as mais simples consistem em separadores bifásicos gás/óleo ou trifásicos gás/óleo/água, enquanto as mais complexas, além dos separadores, é possível contar com estruturas responsáveis pelo tratamento e compressão do gás, o tratamento do óleo e tratamento da água, tanto para o descarte como para reinjeção nos poços (BRASIL *et al.*, 2014; THOMAS, 2004).

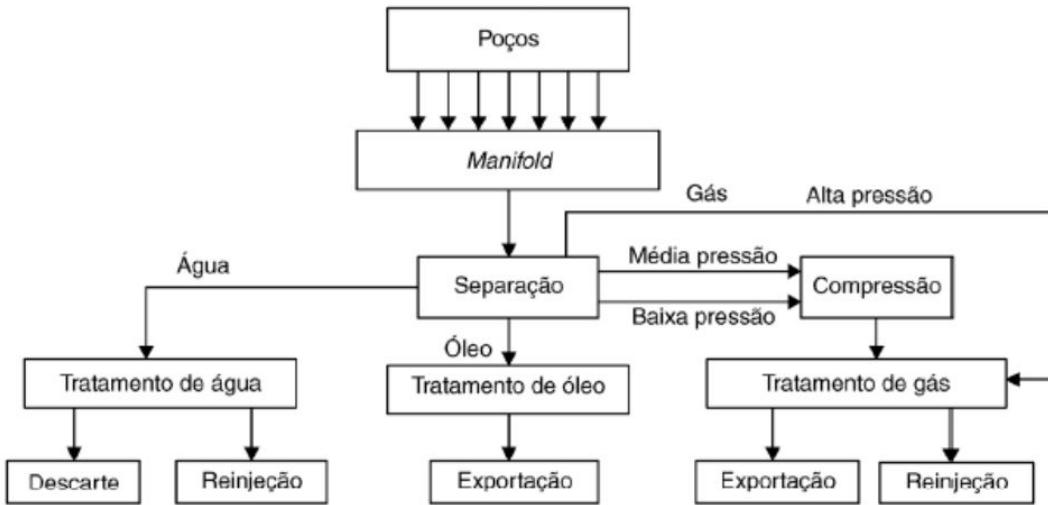


Figura 7: Esquema de instalação de processamento primário de produção complexo.
Fonte: BRASIL et al., (2014)

O sistema de produção de petróleo inicia-se na cabeça do poço, que contém um equipamento composto por uma série de válvulas, denominado árvore de natal, cuja finalidade é controlar a produção dos fluidos. Nesse equipamento, é onde ocorre a maior queda de pressão entre o reservatório e o primeiro vaso separador. Ao serem alinhados dois ou mais poços para a mesma instalação de superfície, se faz necessário o uso de manifolds de produção, que são responsáveis por reunir todos os fluidos e equalizar a pressão durante o processamento primário (BRASIL et al., 2014; THOMAS, 2004).

O sistema de separação utilizado no processamento primário é constituído de um conjunto de vasos separadores (bifásicos ou trifásicos) em série, que pode ter diversas configurações e variar de acordo com o número de estágios utilizados, com a qualidade da separação desejada entre gás e óleo e com a densidade do petróleo produzido. Para petróleos pesados, normalmente são utilizados um ou dois vasos com níveis de pressão diferentes, enquanto para petróleos leves, podem ser aplicados separadores que operam com até três níveis de pressão: alta, intermediária e baixa, o que permite a maximização da produção e do processamento de óleo na mesma instalação com óleos de diferentes poços e níveis de pressão. Para petróleos muito leves, por via de regra, não há justificativa econômica para serem utilizados mais de três estágios na separação (BRASIL et al., 2014; THOMAS, 2004).

Nos níveis de pressão baixo e intermediário, as correntes gasosas obtidas necessitam ser comprimidas de modo a serem exportadas da instalação, ou para seguirem até às unidades de tratamento. A corrente final é denominada como gás úmido, que

normalmente é encaminhada a uma unidade de processamento de gás natural, em terra, para reduzir o teor de hidrocarbonetos mais pesados que o etano, gerando então o gás natural como produto para ser utilizado como combustível. Outra parcela do gás pode ser utilizada como gas lift, no processo de elevação artificial do petróleo, e como combustível para a própria plataforma (BRASIL *et al.*, 2014; THOMAS, 2004).

A água produzida nos separadores trifásicos e no tratador de óleo ainda precisa sofrer um tratamento para reduzir o óleo emulsionado de modo a atender os requisitos de descarte de água produzida (BRASIL *et al.*, 2014). No Brasil, de acordo com a Resolução CONAMA 393/07, a concentração média mensal de óleos e graxas se restringe ao valor máximo de 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L, para descarte no mar (CONAMA, 2007).

O destino final da água produzida numa instalação de processamento primário de petróleo pode seguir de duas formas: descarte ou reinjeção nos poços de produção (BRASIL *et al.*, 2014). A injeção de água é utilizada como um dos principais meios de recuperação secundária em poços de petróleo. De modo a evitar o comprometimento do poço, a água precisa passar por um processo de tratamento que envolve reduzir o teor de óleo emulsionado e remover: H_2S e CO_2 dissolvidos, evitando a corrosão; sedimentos, o que diminui a chance de tamponamento do reservatório; e bactérias redutoras de sulfato, o que previne a corrosão pela formação de H_2S (BRASIL *et al.*, 2014).

Ao chegar nos sistemas de tratamento de água oleosa (Figura 8), a salmoura, proveniente dos separadores trifásicos e do tratadores de óleo, segue para um vaso desgaseificador de baixa pressão e alto tempo de residência, para remover resquícios de hidrocarbonetos gasosos que estejam em solução no óleo ainda presente na água; o gás removido é então encaminhado para queima (THOMAS, 2004).

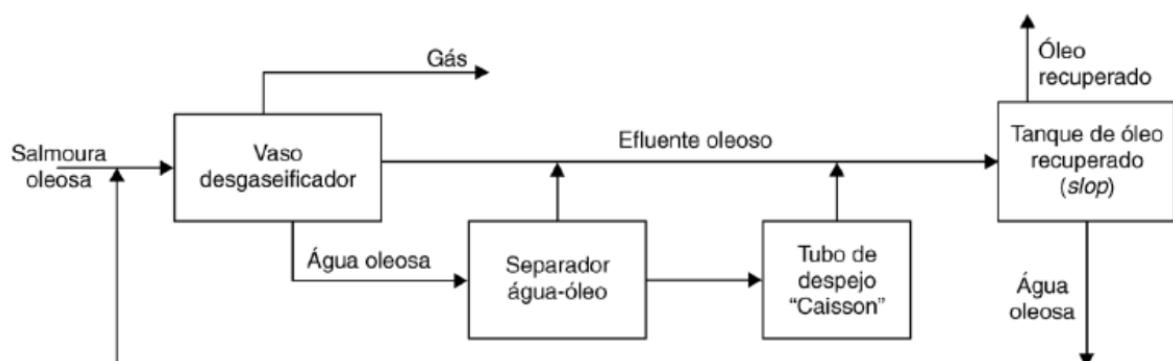


Figura 8: Esquemático de um sistema simples de água oleosa. Fonte: BRASIL *et al.*, (2014)

Após passar pelo vaso desgaseificador, a água oleosa segue para o separador água-óleo (SAO) para a remoção do óleo remanescente e envio ao tubo de despejo, que fica imerso no mar (BRASIL *et al.*, 2014).

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 (Figura 9) no campo de Marlim Leste, Bacia de Campos.



Figura 9: Imagem da plataforma P-53. Fonte: <http://www.forship.com/pt-BR/projetos/Projeto.html?idProj=37>

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, consequentemente, levando à ineficácia das ações de dispersão e remoção do óleo derramado (ANP, 2020).

Os fatores causais apresentados no relatório incluíram três falhas. A primeira, foi relacionada a falha no controle de nível de medição da 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 operacional, como parte de rotina operacional, sem um plano de manutenção periódica associado (ANP, 2020).

A segunda falha apresentada se deu no monitoramento da qualidade da água descartada. A causa raiz relatada pela operadora para tal falha encontra-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 (revisão da análise de risco do tipo *Hazard and Operability Study*) para o fator causal "descarte de água com alto teor de óleo pelo sistema de água produzida", é válido assumir que, houve falha no estudo de análise de risco como modo de detecção/salvaguarda responsável pelo "monitoramento da qualidade da água dada pelas análises de TOG online" (ANP, 2020).

Por fim, a causa adicional relatada aponta para degradação do sistema de água produzida durante a investigação realizada. 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 significante de degradação e indisponibilidade de equipamentos, que foram além da falha no controle de nível do separador. Foi constatado nas duas últimas auditorias realizadas pela ANP que havia um histórico de registros 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 (ANP, 2020).

2.5 Intemperismo

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 (BOARD; COUNCIL, 2003).

Ao entrar no meio ambiente a partir de derramamentos, o óleo que contém uma grande proporção de compostos de baixo ponto de ebulição que são mais facilmente solúveis em água, flutua, tem a menor viscosidade quando fresco e se espalha espontaneamente. Essas características significam que derramamentos de óleo fresco geralmente representam o maior risco ambiental. Como intempéries de petróleo, inicialmente perdem o menor peso molecular, mais voláteis e solúveis em água, causando um aumento na viscosidade do óleo residual (TARR *et al.*, 2016).

Os principais processos de intemperismo são: espalhamento, evaporação, emulsificação, dispersão natural, dissolução, degradação microbiana e foto-oxidação, estando representados na Figura 10. 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 *et al.*, 2006b). 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, 2022).

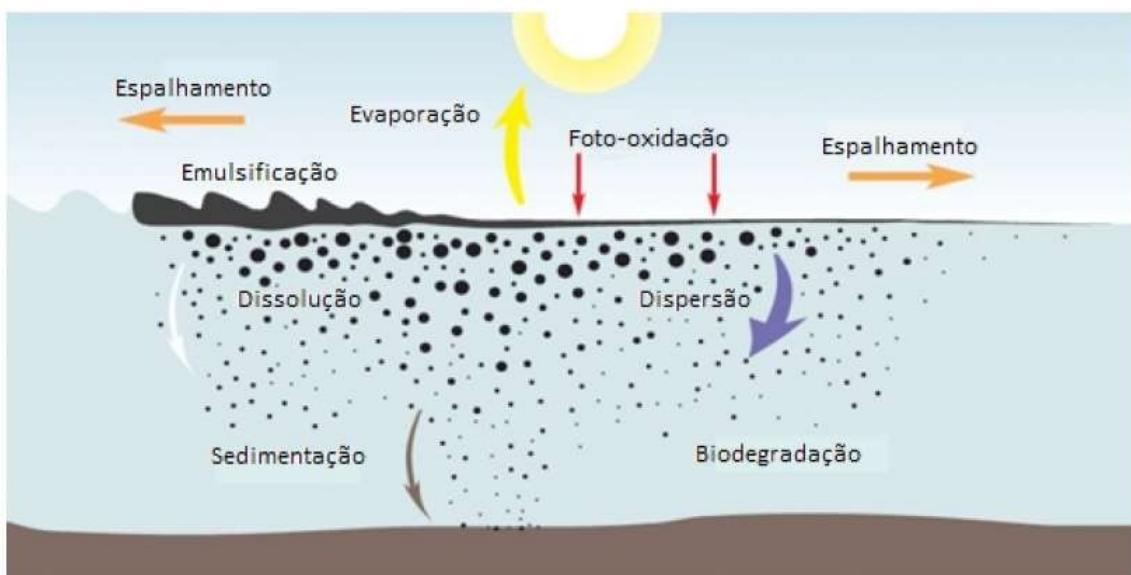


Figura 10: Processos de intemperismo que afetam o óleo derramado no mar. Fonte: Adaptada de ITOPF (2014)

Como resultado da atuação desses diversos processos o óleo derramado pode,

eventualmente, se transformar em resíduos chamados *tarballs*. Estes, 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 (BOARD; COUNCIL, 2003).

2.5.1 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 e a medida que a espessura diminui, também mudam a sua aparência e coloração. 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, 2018; PETERS *et al.*, 2007; ITOPF, 2022).

2.5.2 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 (BOARD; COUNCIL, 2003; WANG *et al.*, 2006b). 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 *et al.*, 2006b).

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 (BOARD; COUNCIL, 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, 2022).

2.5.3 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 *et al.*, 2006b; ITOPF, 2022). 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 (BOARD; COUNCIL, 2003; ITOPF, 2022). Emulsões contém 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, 2022).

2.5.4 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 *et al.*, 2006b).

2.5.5 Dissolução

A dissolução, processo que ocorre imediatamente após o derrame, é a estabilização química dos componentes do óleo na água e é altamente dependente da área de superfície do óleo (BOARD; COUNCIL, 2003; WANG *et al.*, 2006b; TARR *et al.*, 2016). 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 (BOARD; COUNCIL, 2003). A maioria dos componentes do óleo têm baixa solubilidade na água. No entanto, pequenos compostos monoaromáticos de hidrocarbonetos, como o benzeno e os alquil benzenos, bem como alcanos com um a cinco átomos de carbono, têm significativa solubilidade na água do mar. Essa solubilidade também pode se estender a compostos aromáticos maiores, como naftaleno e seus homólogos de alquil, e até mesmo a compostos aromáticos de três anéis, como o fenantrenos e os dibenzotiofenos. A solubilidade de hidrocarbonetos na água do mar geralmente diminui com o aumento do peso molecular. A dissolução de componentes de gotas e manchas de óleo é controlada pela solubilidade (NICODEM *et al.*, 2001), pela área de superfície da interface óleo-água, pela difusão e outros processos de transporte (AREY *et al.*, 2007; GROS *et al.*, 2016).

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 muito mais rápido do que a dissolução (ITOPF, 2022).

2.5.6 Biodegradação

O petróleo faz parte do ambiente marinho há milhões de anos, e os microorganismos que usam sua rica fonte de energia e carbono são encontrados na água do mar, nos sedimentos e nas costas dos trópicos até às regiões polares. Derramamentos catastróficos de óleo estimulam esses organismos a “florescerem” e, embora o óleo não ofereça nitrogênio, fósforo ou ferro biodisponível, há nutrientes suficientes no mar que, quando as gotas de óleo dispersas se diluem em baixas concentrações, esses baixos

níveis são adequados ao crescimento microbiano (HAZEN *et al.*, 2016).

Em condições aeróbicas ideais, a maioria compostos de petróleo são biodegradáveis e geralmente seguem um claro padrão de degradação, com a mais rápida degradação ocorrendo em um certo padão: *n*-alcanos > alcanos ramificados > aromáticos de baixo peso molecular > aromáticos de alto peso molecular e alcanos cíclicos (WANG *et al.*, 2006a). As transformações desses hidrocarbonetos normalmente ocorrem em etapas, produzindo compostos oxidados como álcoois, fenóis, aldeídos e ácidos carboxílicos, nessa sequência (WANG *et al.*, 2006b). 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, 2022).

2.5.7 Foto-Oxidação

A oxidação é promovida pela radiação ultravioleta do sol, e esta degradação fotoquímica produz uma variedade de compostos oxidados, incluindo álcoois, 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 *et al.*, 2006b; ITOPF, 2022).

2.5.8 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 (BOARD; COUNCIL, 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, 2022). O óleo e seus resíduos podem interagir com as partículas sedimentadas na coluna d'água, proporcionando um processo de remoção natural (BANDARA *et al.*, 2011). Componentes de óleo dissolvido com baixa solubilidade em água rapidamente interagem com essas partículas sedimentadas, principalmente aquelas compostas por carbono orgânico, fuligem, ou carvão negro, e tendem a afundar com estes partículas (ADHIKARI *et al.*, 2015).

2.6 Condições Meteorológicas Observadas no Atlântico Sul

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 do ar e do ponto de orvalho (FERREIRA; CAVALCANTI, 2022). 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 de noroeste, depois gira de sudoeste e de sudeste, à medida que a frente se desloca (SILVA; DIAS, 2002).

Na Figura 11 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.^o S cada ano (FERREIRA; CAVALCANTI, 2022).

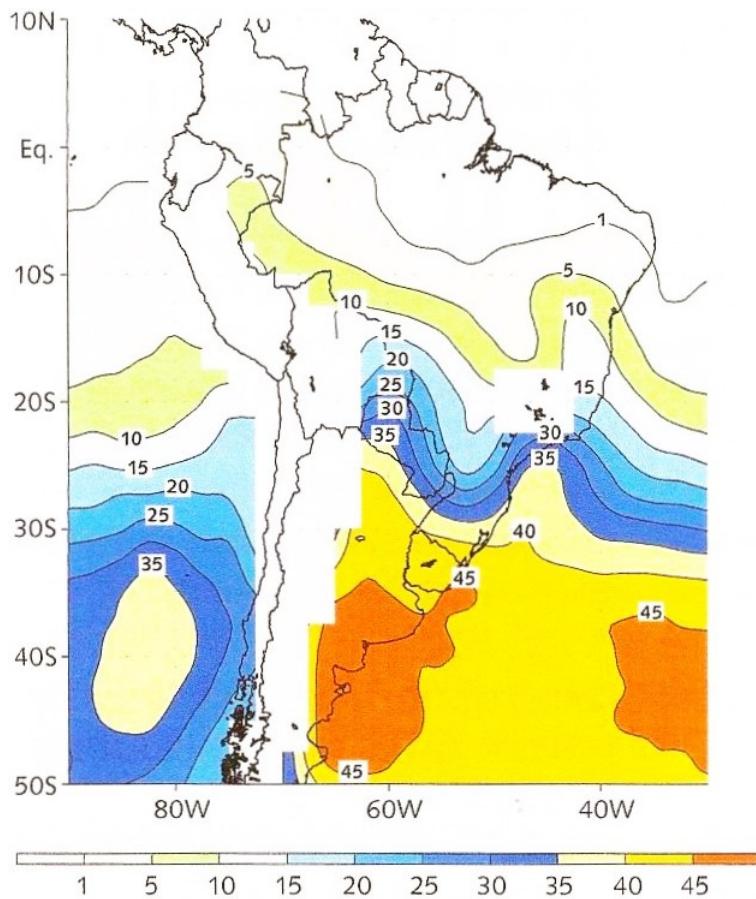


Figura 11: Número médio anual de passagens de frentes frias durante o período de 1979 a 2005. Fonte: FERREIRA e CAVALCANTI (2022)

As praias de Armação dos 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 e onde são observadas as características climatológicas da Figura 11. Pela região também circulam inúmeros navios petroleiros, e todos esses fatores fazem com que o local seja propício a ocorrência de eventos de 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 (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) (Figura 12) (FERREIRA; CAVALCANTI, 2022).

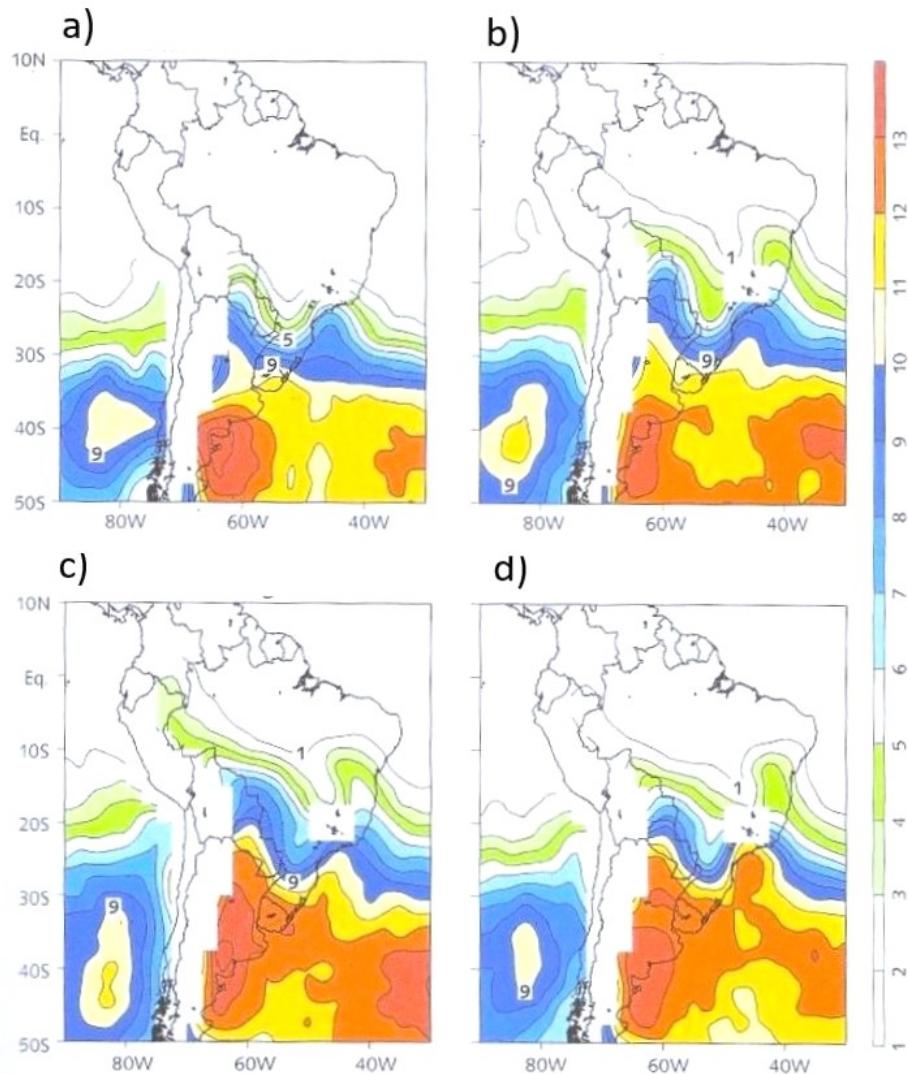


Figura 12: Número médio anual de passagens de frentes frias durante o período de 1979 a 2005. a) Dezembro a Fevereiro. b) Março a Maio. c) Junho a Agosto. d) Setembro a Novembro. Fonte: Adaptada de FERREIRA E CAVALCANTI (2022)

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 a obtenção de recursos naturais renováveis e não renováveis (PEZZI *et al.*, 2016).

Na região da CBM (Corrente Brasil-Malvinas) (Figura 13), onde ocorre o encontro entre a Corrente do Brasil (CB) e a Corrente das Malvinas (CM), existem grandes diferenciais nos gradientes termais 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 *et al.*, 2016).

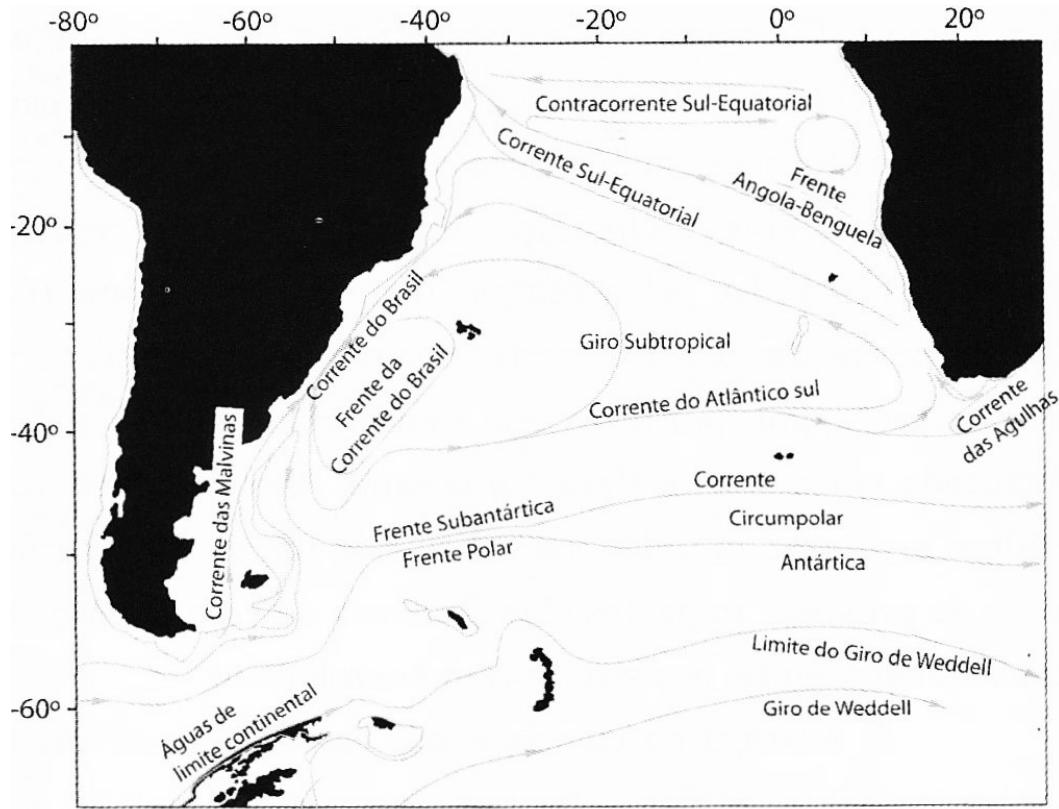


Figura 13: Circulação superficial média do oceano Atlântico Sul. Fonte: Adaptada de Ferreira e Cavalcanti (2022)

2.6.1 Tempestade Tropical Iba

A tempestade tropical Iba (Figura 14), 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 (REIS; GONÇALVES, 2019; SMM, 2019). A tempestade Iba se formou como uma depressão tropical durante uma monção em 23 de março de 2019, na costa da Bahia segundo dados do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC, 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. 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 de acordo com o Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) (REIS; GONÇALVES, 2019; SMM, 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 (REIS; GONÇALVES, 2019).

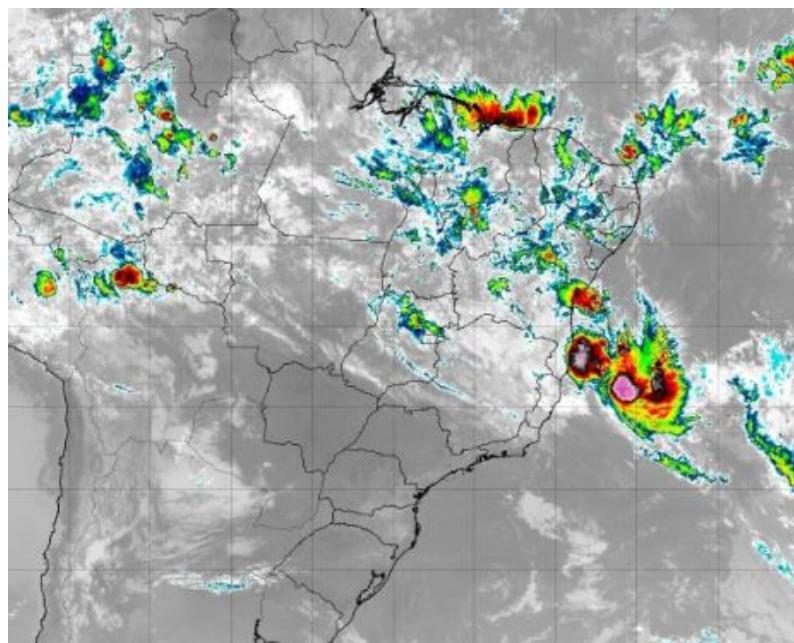


Figura 14: Imagem de satélite da Tempestade Tropical IBA em 24 de março de 2019 às 12h45min. Fonte: CPTEC (2019)

2.7 Modelos Matemáticos e Computacionais Usados na Previsão, do Tempo e da Trajetória de uma Mancha de Óleo Derramado no Mar

Modelos são ferramentas integradoras, sem as quais dificilmente se consegue uma visão dinâmica de processos nos complexos sistemas ambientais (MARTINS *et al.*, 2001). As consequências adversas que surgem com os vazamentos, motivam 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).

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 ebulação, relacionada aos elementos tóxicos, voláteis e aromáticos (ASCE, 1996).

Os modelos hidrodinâmicos também podem ser bidimensionais ou tridimensionais como os probabilísticos, enquanto os modelos de vento e ondas os modelos são tipicamente bidimensionais, com foco em processos de transporte superficial. Os processos de destino são modelados pela transferência de massa de petróleo entre compartimentos ambientais (superfície do mar, atmosfera, coluna de água, fundo do mar e linha costeira) ou pela alteração da composição do petróleo ou características físicas (por exemplo, densidade, viscosidade, e tensão interfacial). O óleo nos modelos de derramamento (petróleo bruto, óleo combustível, etc.) é descrito em termos de vários componentes, normalmente relacionados à sua destilação. Esses modelos visam rastrear a localização do óleo distribuindo a sua massa (total ou por componente) no espaço (na superfície do mar ou em uma coluna d'água) e tempo. A distribuição de componentes é necessária para executar avaliações de impacto onde a composição do petróleo é crítica para dissolução e biodegradação e impacta na vida marinha (REED *et al.*, 1999; LEHR *et al.*, 2002; CHENG *et al.*, 2011; SPAULDING, 2017; NOAA, 2019).

Atualmente, alguns modelos são utilizados para derramamento de óleo simulação, como o Sistema Base de Hidrodinâmica Ambiental (SisBAHIA), Modelo de Contingência e Resposta a Derramamento de Petróleo (OSCAR), Sistema Integrado de Modelagem do Impacto de Derramamento de Óleo (SIMAP) e Pacote de Aplicativos de Modelagem de Óleo (OILMAP), Ambiente Geral de Modelagem de Petróleo NOAA (GNOME), Consulta Automatizada de Dados para Derramamentos de Óleo (ADIOS). Todos esses modelos trabalham sintetizando informações de várias fontes, incluindo informações sobre o oceano (marés, correntes, clima, temperaturas e estado do mar), juntamente com o desenvolvimento de cenários de derramamento (vazamento, tempo

de liberação, tipo de óleo, etc.). Os resultados incluem ilustrações visuais de áreas de impacto potencial, perfis de intemperismo de óleo, dados de balanço de massa e curva de dispersão de óleo. Os dados de entrada desses modelos são geralmente aqueles relacionados ao vento, ondas e correntes oceânicas, sendo fornecidos por modelos ambientais (hidrodinâmicos, eólicos ou de ondas) (REED *et al.*, 1999; LEHR *et al.*, 2002; CHENG *et al.*, 2011; SPAULDING, 2017; NOAA, 2019).

2.7.1 ADIOS

O ADIOS 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 (BASSEY *et al.*, 2017).

2.7.2 SisBAHIA

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 (ROVERSÍ, 2009). O SisBAHIA possui os seguintes módulos:

- Modelo Hidrodinâmico: é um modelo da linhagem *Filtered in Space and Time* (FIST) 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: Plumás 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.

2.7.3 OSCAR

O modelo leva em conta o intemperismo, os processos físicos, biológicos e químicos que afetam o petróleo no mar. Muitos desses processos estão fortemente associados às atividades laboratoriais da Fundação para a Investigação Industrial e Técnica (SINTEF, do Norueguês *Stiftelsen for industriell og teknisk forskning*) sobre intemperismo por óleo. As estratégias de contingência e resposta fornecidas vão desde a coleta mecânica de óleo até a aplicação de dispersantes na superfície e na água. OSCAR esteve envolvido e ainda é usado para planejamento, retrospectiva e previsão de liberações acidentais em locais como o Mar do Norte e o Mar Báltico, o Golfo do México e o Mar Mediterrâneo. OSCAR é continuamente atualizado e desenvolvidoativamente com a indústria, a fim de melhorar o modelo existente e aplicar o *software* modelo a novas áreas problemáticas. O *software* modelo contém vários submodelos que também existem como produtos modelo separados: O Modelo de Intemperismo do Petróleo descreve, com primeiros princípios e resultados experimentais, os processos de intemperismo do petróleo no mar. DeepBlow descreve a propagação de petróleo a partir de uma liberação submarina, descrevendo a trajetória da pluma multifásica, incluindo petróleo e gás. OSCAR também oferece suporte à modelagem estatística ou estocástica, fornecendo informações sobre como um cenário típico de derramamento de óleo se comporta sob uma ampla variedade de condições climáticas ou sazonais (OSCAR, 2014).

2.7.4 GNOME

É um modelo padrão de trajetória de derramamento Euleriano/Lagrangiano projetado para atender às necessidades de planejadores e socorristas especializados por meio de três modos de usuário diferentes: Padrão, Saída GIS e Diagnóstico. Os derramamentos são modelados por Elementos Lagrangeanos (LEs ou splots) dentro de campos de fluxo contínuo. O GNOME suporta o padrão da Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (em inglês, NOAA)/Divisão de Resposta a Materiais Perigosos (HAZMAT, do inglês, *Hazardous Materials*) para trajetórias de Melhor Tentativa e Arrependimento Mínimo, fornecendo informações sobre onde o derramamento tem maior probabilidade de ocorrer (solução de Melhor Tentativa) e o limite de incerteza (solução de Arrependimento Mínimo) Solução de arrependimento). O público, incluindo profissionais de resposta a derramamentos, indústria e estudantes, pode usar o GNOME no modo Padrão ou Saída GIS para preparar produtos relacionados a cenários de derramamento e para construção de intuição. Esses modos do GNOME exigem um arquivo de localização que contém um modelo de trajetória regional com um sistema Mini-Expert para auxiliar na configuração do modelo. O Sistema Mini-Expert configura o modelo de trajetória com base na entrada do usuário por meio de caixas de diálogo (BEEGLE-KRAUSE, 2001).

2.7.5 SIMAP

O SIMAP, simula o destino físico e os efeitos biológicos de óleos e combustíveis derramados no espaço tridimensional, permite avaliar a eficácia das atividades de resposta a derramamentos e avaliar probabilidades de trajetórias e impactos resultantes. Pode ser usado para simulação de derramamento em tempo real, planejamento de contingência e avaliações de risco ecológico. O SIMAP foi verificado para derramamentos de óleo usando dados do Exxon Valdez, o derramamento de combustível nº 6 em Tampa Bay em agosto de 1993, o derramamento de óleo nº 2 em North Cape no RI em janeiro de 1996 e outros (FRENCH *et al.*, 1995).

O modelo avalia exposição, toxicidade, mortalidade e perdas subletais de bioia resultantes do derramamento. Os efeitos tóxicos são uma função do tempo e da temperatura da exposição às concentrações, da exposição a manchas superficiais e ao óleo costeiro e da resposta fisiológica baseada em classificações biológicas. As perdas de peixes, mariscos e vida selvagem são avaliadas no contexto das taxas de mortalidade natural e de colheita na ausência do derramamento (FRENCH *et al.*, 1995).

2.7.6 OILMAP

O programa inclui algoritmos para propagação, evaporação, emulsificação, arrastamento, linha costeira de óleo, interação óleo-gelo; movimento de óleo na superfície e no subsolo com animações para identificar impactos na linha costeira, procedimentos gráficos simples para especificar o cenário do derramamento e inserir dados eólicos e hidrodinâmicos. Além de fornecer um modelo de campo para escoamentos superficiais e subterrâneos que prevê a trajetória 3D e o destino do óleo para derramamentos instantâneos ou contínuos. Como uma de suas ferramentas, o OILMAP possui o *Slick Service*. Um serviço pago onde os assinantes recebem previsões diárias de trajetórias hipotéticas de derramamentos de óleo marinho. Presume-se que estas trajetórias começam nos ativos costeiros ou marítimos do assinante (por exemplo, plataformas, oleodutos). Se uma mancha for detectada, os assinantes poderão usar essas previsões para ajudar a determinar se a mesma originou-se de seus ativos ou de alguma outra fonte. Eles também fornecem aos respondentes uma previsão imediata em caso de derramamento. Este sistema é baseado no conjunto de softwares RPS OILMAP e no *Environmental Data Services* (EDS). A EDS fornece várias fontes de dados metoceânicos ao OILMAP, resultando em previsões precisas e oportunas. (OILMAP, 2023).

3 *Metodologia*

Apresenta-se neste capítulo a metodologia científica a ser utilizada no desenvolvimento deste trabalho. Inclui-se informações sobre a classificação da pesquisa (área da pesquisa), instrumentos utilizados (materiais e equipamentos), amostras, experimentos, formas de análise e interpretação.

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

Seis amostras de *tarballs* foram coletadas na Região dos Lagos, RJ no dia 3 de abril de 2019, sendo três amostras coletadas da Praia Brava, Armação dos Búzios e três amostras da Prainha, Arraial do Cabo (Figura 15).

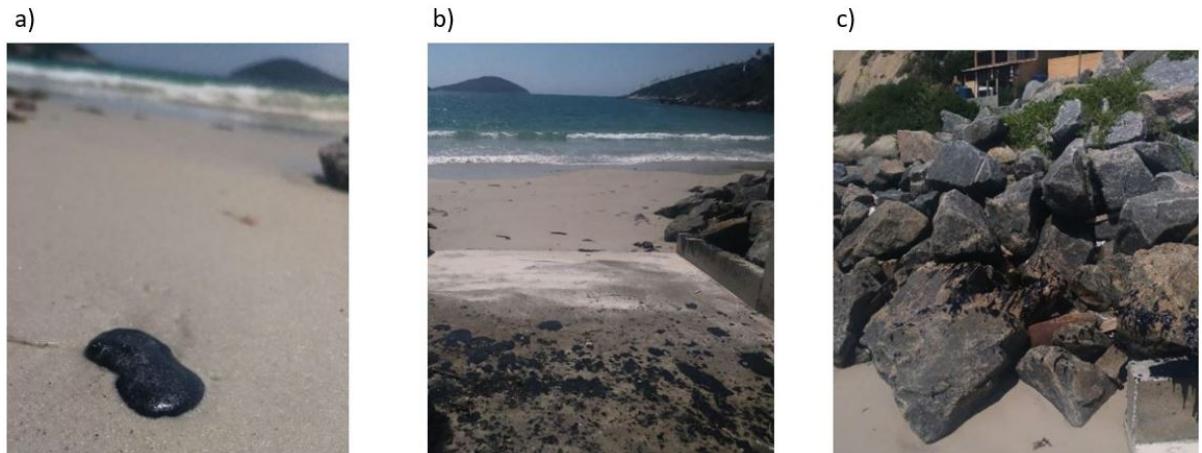


Figura 15: a) e b) Amostras de *tarballs* identificadas na praia de Praia Brava, Armação dos Búzios. c) Amostras de *tarballs* identificadas na praia de Prainha, Arraial do Cabo
Fonte: Autor

As amostras foram acondicionadas em papel alumínio e encaminhadas ao laboratório de geoquímica do LENEP/UENF para serem analisadas. As três amostras de

Armação dos Búzios foram nomeadas como AB-1, AB-2, AB-3 e as três amostras de Arraial do Cabo, nomeadas como AC-1, AC-2, AC-3, conforme Figura 16.

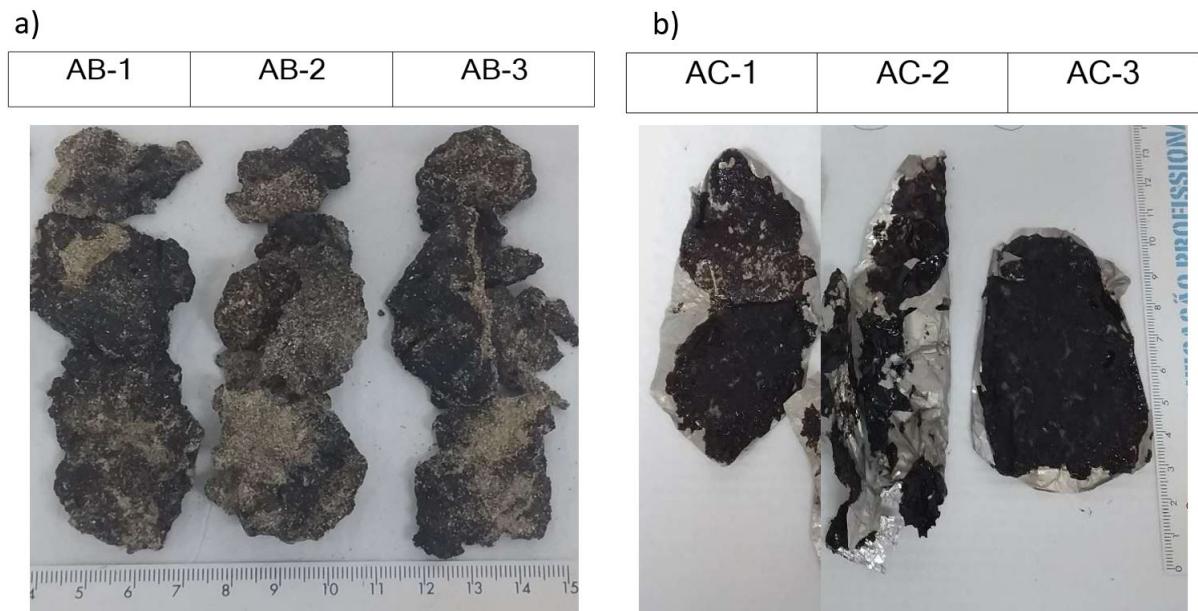


Figura 16: a) Amostras AB-1, AB-2 e AB-3 de *tarballs* coletadas na Praia Brava (Armação dos Búzios, RJ). b) Amostras AC-1, AC-2 e AC-3 de *tarballs* coletadas na Prainha (Arraial do Cabo, RJ). Fonte: Autor

Ao chegarem ao laboratório as amostras foram separadas da areia e de outros detritos através da solubilização do óleo intemperizado em um béquer com aproximadamente 50 mL de diclorometano até a dissolução completa do óleo e, em seguida, foi adicionado sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para remover a água ainda presente nas amostras. Essa solução foi filtrada, transferida para outro béquer previamente pesado e o solvente foi evaporado, após a evaporação completa do solvente, as amostras foram pesadas e armazenadas em frascos âmbar na geladeira para posteriores análises cromatográficas.

Na Figura 17, encontra-se o fluxograma analítico contendo as etapas de preparação das amostras e as análises cromatográficas utilizadas para a caracterização geoquímica das amostras de *tarballs*.

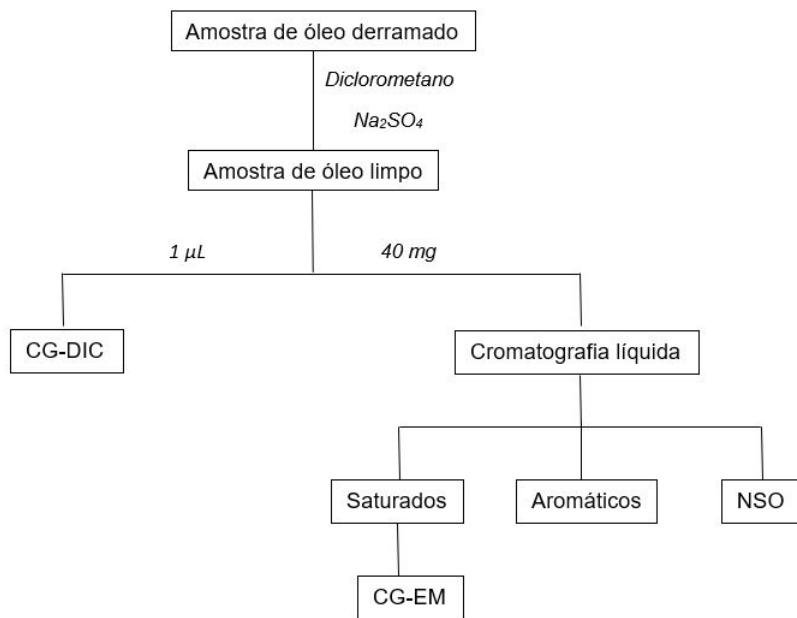


Figura 17: Fluxograma das etapas do trabalho. Fonte: Autor

3.2 Análise de *n*-alcanos e Isoprenóides por Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Ionização Chama (CG/DIC)

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 chama (CG-DIC), auto injetor G4513A e coluna capilar (30,0 m x 320 μ m x 0,25 μ m) de sílica fundida HP-5 (5% fenil – 95 % metilsiloxano), utilizando ar sintético e H_2 como gases de chama, e N_2 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 μ L da amostra diluída em diclorometano na concentração de 0,01 mg. μ L⁻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.

A partir desta análise, foi calculada a média e o desvio padrão para as amostras de Arraial do Cabo (AC-1, AC-2 e AC-3) e Armação dos Búzios (AB-1, AB-2, e AB-3) a partir de suas respectivas concentrações de modo a traçar os gráficos de *n*-alcanos e

isoprenóides e o gráfico contendo a razão Pristano/Fitano e o índice de intemperismo.

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 os compostos polares foram obtidos por diferença das demais frações. 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 do Petróleo por Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)

As frações de compostos saturados das amostras coletadas foram submetidas a análise por CG/EM para avaliação dos biomarcadores saturados do petróleo. As análise 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.

A partir desta análise, foi calculada a média e o desvio padrão para as amostras de Arraial do Cabo (AC-1, AC-2 e AC-3) e Armação dos Búzios (AB-1, AB-2, e AB-3) para traçar os gráficos das razões diagnósticas de biomarcadores saturados.

3.5 Levantamento de Dados Meteorológicos

As imagens de satélite e dados meteorológicos utilizados neste trabalho foram retirados do site oficial do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC) e do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Ao acessar o site <https://satelite.cptec.inpe.br/acervo/goes16.formulario.logic>, é possível selecionar a data de interesse, o canal de imagem do satélite com sua respectiva banda espectral e em seguida, selecionar a hora que se deseja observar.

Para este trabalho, foram selecionados os dias 24 e 25 de março de 2019, para registro das imagens do satélite pois foi o momento em que a Tempestade Tropical Iba teve seu pico de intensidade (REIS; GONÇALVES, 2019; SMM, 2019). Foi utilizado o canal 13 com $10,35\text{ }\mu\text{m}$ de banda espectral e selecionados 3 horários em cada dia como forma de comparação para posteriormente, escolher a imagem mais adequada e que melhor registrasse a tempestade. Por fim, as imagens escolhidas para retratar o fenômeno e que foram utilizadas durante o trabalho, mostram a Tempestade Tropical Iba no dia 24 de março de 2019 às 12h45min e no dia 25 de março de 2019 às 04h15min.

4 Resultados e Discussões

Apresenta-se neste capítulo os resultados obtidos através das análises por cromatografia líquida, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e gasosa com detecção de ionização em chama e a discussão destes resultados em relação a trabalhos já publicados na literatura.

4.1 Porcentagem das Frações de Compostos no Óleo Derramado

Após ser derramado, logo nos estágios iniciais, o óleo sofre diversos processos intempéricos resultando na perda de seus componentes mais leves e, consequentemente, aumentando a sua viscosidade (LIMA, 2017). Os principais compostos que são afetados por esse processo são os hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular, como os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), e *n*-alcanos também de menor peso molecular (WANG *et al.*, 2006a; WANG *et al.*, 2016).

A Tabela 1 mostra as porcentagens das frações de compostos saturados, aromáticos e polares (NSO) obtidas após a análise por cromatografia líquida das amostras coletadas nas praias de Arraial do Cabo (AC) e de Armação dos Búzios (AB).

Tabela 1: Porcentagens das concentrações de compostos saturados, aromáticos e polares (NSO) das amostras de *tarballs* coletadas das praias de Arraial do Cabo e Armação dos Búzios.

Amostras	SAT (%)	ARO (%)	NSO (%)
AB-1	16,3	13,5	70,2
AB-2	40,8	13,3	45,9
AB-3	29,0	10,5	60,5
AC-1	28,0	28,0	44,0
AC-2	33,0	20,3	46,7
AC-3	31,5	23,0	45,5

A partir das porcentagens de cada fração, foi possível traçar o diagrama ternário contendo as amostras das duas praias (Figura 18). As amostras de Arraial do Cabo estão localizadas na região mais próxima do centro do diagrama (área circulada) o que indica uma menor porcentagem de compostos polares, ao contrário das amostras de Armação dos Búzios, as quais encontram-se mais próximas do vértice do diagrama onde estão representadas as amostras que contém maior concentração de compostos polares (NSO). Portanto, é possível concluir que por se tratarem de óleos da mesma origem, as amostras de Armação dos Búzios perderam uma maior quantidade de compostos de menor peso molecular (como *n*-alcanos e aromáticos), com aumento relativo de polares, em comparação com as amostras coletadas na praia de Arraial do Cabo.

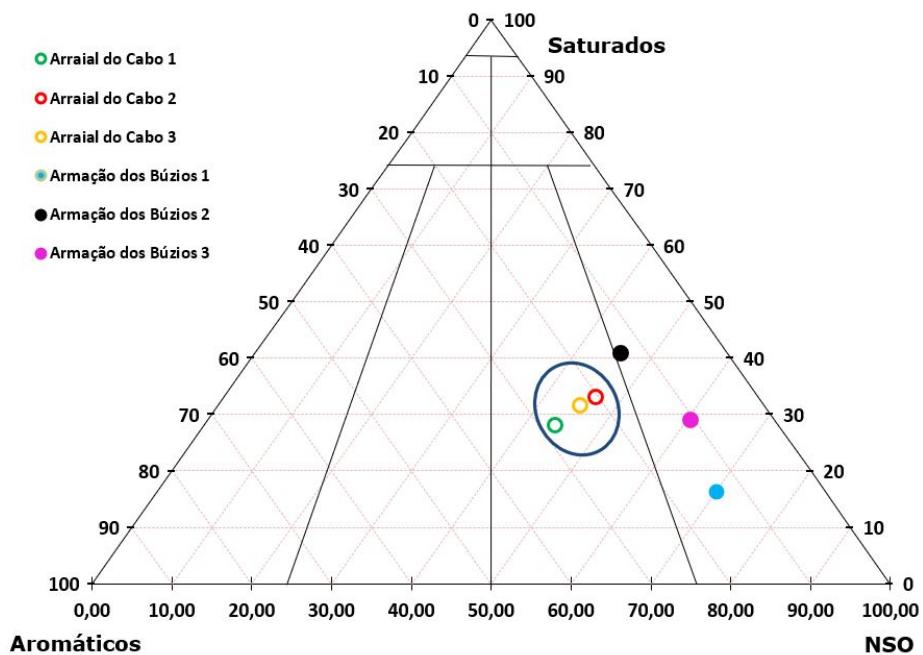


Figura 18: Diagrama ternário contendo as porcentagens de compostos saturados, aromáticos e polares (NSO) das amostras AC-1, AC-2, AC-3, coletadas na Prainha, Arraial do Cabo, e AB-1, AB-2, AB-3 coletadas na Praia Brava em Armação dos Búzios.

4.2 Avaliação do Índice de Intemperismo de *n*-alcanos e Isoprenóides

A análise do perfil dos *n*-alcanos é uma ferramenta amplamente utilizada para avaliar o grau de intemperismo sofrido pelo óleo derramado. A partir das informações obtidas pela distribuição dos *n*-alcanos e isoprenóides é possível fazer esta avalia-

ção (BARAKAT *et al.*, 2001). Após a quantificação das concentrações de *n*-alcanos de *n-C₁₇* a *n-C₃₁* e isoprenóides (Pristano e Fitano) a partir da análise por CG-DIC, foi possível fazer o cálculo da média, do desvio padrão e do índice de intemperismo (*Índice de Intemperismo* = $\Sigma[n\text{-}C_{23} \text{ até } n\text{-}C_{31}] / \Sigma[n\text{-}C_{17} \text{ até } n\text{-}C_{22}]$, incluindo Pr e F) para as amostras de Arraial do Cabo e Armação dos Búzios conforme Tabela 2 e Figura 19. Os cromatogramas para todas as amostras encontram-se no Apêndice A.

Tabela 2: Concentrações de *n*-alcanos, isoprenóides (mg/g de óleo) e valores do índice de intemperismo calculado para as amostras de *tarballs* coletadas de Arraial do Cabo e Armação dos Búzios.

Alcano	AC-1	AC-2	AC-3	Média AC	AB-1	AB-2	AB-3	Média AB
<i>n</i> -C ₁₇	0,17	0,14	0,18	0,16 ± 0,02	0,04	0,07	0,04	0,05 ± 0,02
Pristano	0,20	0,19	0,20	0,20 ± 0,00	0,07	0,10	0,07	0,08 ± 0,02
<i>n</i> -C ₁₈	0,81	0,81	0,83	0,82 ± 0,01	0,33	0,33	0,53	0,40 ± 0,11
Fitano	0,35	0,29	0,34	0,33 ± 0,03	0,11	0,21	0,14	0,15 ± 0,05
<i>n</i> -C ₁₉	0,72	0,63	0,66	0,67 ± 0,04	0,27	0,38	0,39	0,35 ± 0,06
<i>n</i> -C ₂₀	0,89	0,82	0,87	0,86 ± 0,03	0,44	0,49	0,53	0,49 ± 0,04
<i>n</i> -C ₂₁	0,88	0,79	0,84	0,83 ± 0,05	0,46	0,56	0,66	0,56 ± 0,10
<i>n</i> -C ₂₂	0,88	0,85	0,85	0,86 ± 0,02	0,50	0,59	0,68	0,59 ± 0,09
<i>n</i> -C ₂₃	0,98	0,88	0,94	0,93 ± 0,05	0,55	0,67	0,80	0,67 ± 0,12
<i>n</i> -C ₂₄	0,70	0,78	0,68	0,72 ± 0,05	0,40	0,55	0,58	0,51 ± 0,10
<i>n</i> -C ₂₅	0,79	0,66	0,73	0,73 ± 0,07	0,44	0,53	0,62	0,53 ± 0,09
<i>n</i> -C ₂₆	0,72	0,63	0,65	0,67 ± 0,05	0,43	0,49	0,60	0,51 ± 0,09
<i>n</i> -C ₂₇	0,62	0,56	0,57	0,58 ± 0,03	0,39	0,46	0,57	0,47 ± 0,09
<i>n</i> -C ₂₈	0,55	0,44	0,52	0,51 ± 0,06	0,38	0,43	0,56	0,46 ± 0,09
<i>n</i> -C ₂₉	0,41	0,45	0,45	0,44 ± 0,03	0,38	0,48	0,56	0,47 ± 0,09
<i>n</i> -C ₃₀	0,49	0,39	0,36	0,41 ± 0,07	0,41	0,48	0,49	0,46 ± 0,04
<i>n</i> -C ₃₁	0,48	0,43	0,45	0,45 ± 0,03	0,32	0,38	0,42	0,37 ± 0,05
<i>n</i> -C ₁₇ /Pr	0,85	0,73	0,88	0,82 ± 0,08	0,64	0,67	0,56	0,62 ± 0,06
<i>n</i> -C ₁₈ /F	2,32	2,80	2,45	2,52 ± 0,25	2,95	1,62	3,71	2,76 ± 1,05
Pr/F	0,56	0,67	0,59	0,61 ± 0,05	0,59	0,49	0,52	0,54 ± 0,05
Índice de Intemperismo *	1,17	1,15	1,12	1,15 ± 0,03	1,66	1,64	1,71	1,67 ± 0,04

*Índice de Intemperismo: $\Sigma(n\text{-}C_{23} \text{ até } n\text{-}C_{31}) / \Sigma(n\text{-}C_{17} \text{ até } n\text{-}C_{22})$ incluindo Pr e F.

Os *n*-alcanos de *n-C₁₇* até *n-C₂₈* apresentaram maior concentração nas amostras coletadas da praia de Arraial do Cabo. Com a concentração média de pristano ficando em torno de 0,20 mg/g de óleo nas amostras de Arraial do Cabo e uma média de 0,08 mg/g de óleo obtida a partir das amostras de Armação dos Búzios. A concentração média de fitano também teve comportamento similar com um valor de 0,33 mg/g de óleo para Arraial do Cabo e 0,15 mg/g de óleo para Armação dos Búzios. Os *n*-alcanos de *n-C₂₀* até *n-C₂₃* apresentaram as maiores médias para as amostras coletadas em Arraial do Cabo, com valores que variam de 0,83 a 0,93 mg/g de óleo, já para os *n*-

alcanos de Armação dos Búzios as maiores concentrações variaram de 0,53 a 0,67 mg/g de óleo (Figura 19). Lima e colaboradores (2023) observaram em seu estudo a presença de *n*-alcanos de cadeia longa em maior abundância do *n-C₁₄* ao *n-C₃₇*, enquanto no presente estudo os *n*-alcanos que tiveram maior abundância estão entre *n-C₁₈* e *n-C₂₅* (LIMA *et al.*, 2023).

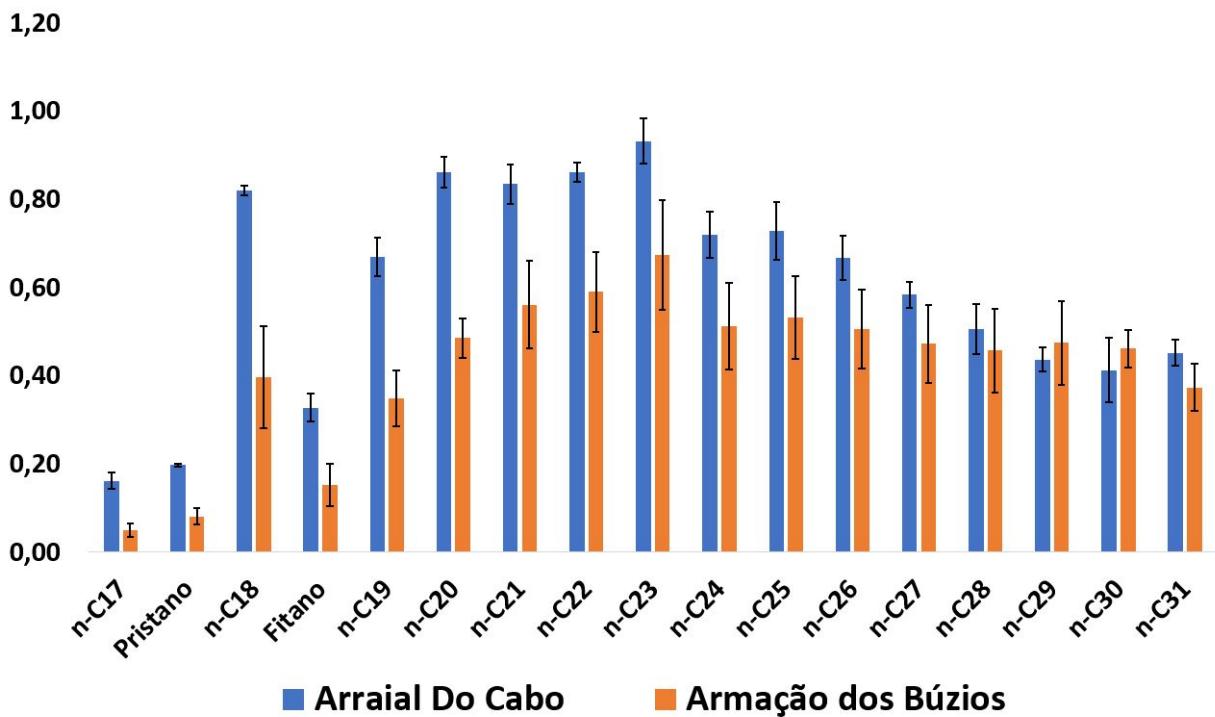


Figura 19: Distribuição das concentrações médias e respectivos desvios padrões de *n*-alcanos (*n-C₁₇* a *n-C₃₁*) e isoprenóides pristano e fitano para as amostras de *tarballs* coletadas das praias de Arraial do Cabo e Armação dos Búzios.

Tais resultados, indicaram que as amostras de Arraial do Cabo estão menos intemperizadas, mantendo uma maior concentração para 90% dos compostos avaliados, já que as amostras de Armação dos Búzios só indicaram maiores concentrações nos *n*-alcanos *n-C₂₉* e *n-C₃₀*.

As concentrações médias de *n-C₁₇/Pr* e *n-C₁₈/F* para as amostras de Arraial do Cabo foram de 0,82 e 2,52, e para Armação dos Búzios, de 0,62 e 2,76 respectivamente. Em 2000, Wang e colaboradores avaliaram um óleo proveniente de um derrame no Quebec. Os autores estudaram 3 amostras nas quais os valores das razões de *n-C₁₇/Pr* e de *n-C₁₈/F* era maiores que os valores das razões observados para as amostras estudadas no presente trabalho. Tal diferença pode ser justificada pois o derrame de óleo se deu em um rio numa região fria, desta forma, as amostras de óleo não sofreram de forma excessiva as ações intempéricas (WANG *et al.*, 2001).

Os valores médios da razão Pristano/Fitano das amostras de *tarballs* coletadas das duas praias foram de 0,61 para Arraial do Cabo e 0,54 para Armação dos Búzios. Resultados similares também foram observados por Azevedo e colaboradores em um estudo forense envolvendo óleos derramados em praias do estado do Ceará no Nordeste brasileiro, com valores variando de 0,38 a 0,45 para a razão Pristano/Fitano (AZEVEDO *et al.*, 2022). Com os valores médios obtidos para as razões de Pr/F para as amostras de *tarballs* coletadas (Figura 20), nota-se que houve degradação preferencial do Pr em relação ao F nas amostras de Armação dos Búzios, indicando novamente a remoção preferencial dos compostos de menor peso molecular nessas amostras. Sendo assim, é possível sugerir que as amostras de Armação dos Búzios ficaram mais tempo expostas aos efeitos intempéricos.

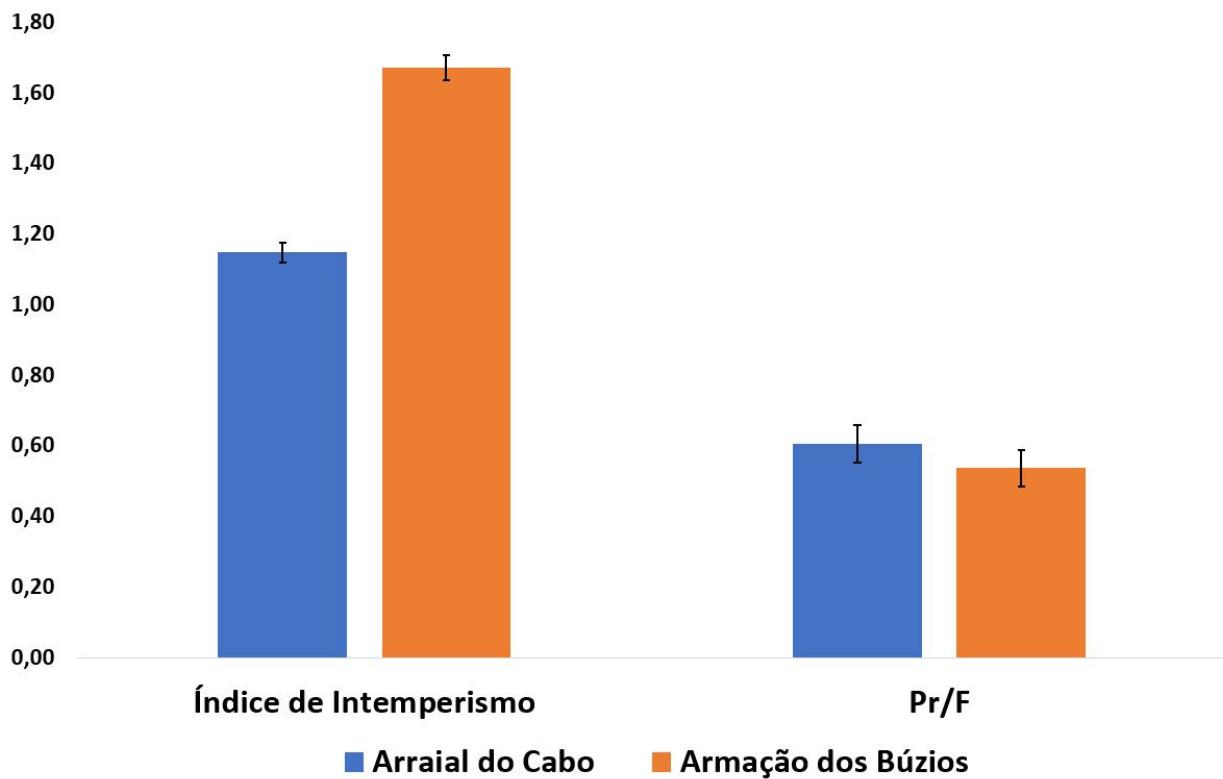


Figura 20: Valores médios do índice de intemperismo e da razão pristano/fitano (Pr/F) obtidos para as amostras de *tarballs* coletadas nas praias de Arraial do Cabo e Armação dos Búzios.

Nota-se que a média referente aos índices de intemperismo para as amostras de Armação dos Búzios (AB-1, AB-2 e AB-3) foi de 1,67 e para as amostras coletadas em Arraial do Cabo (AC-1, AC-2 e AC-3) foi de 1,15, representando uma diminuição de 31,1%, quando comparado com as amostras de Armação dos Búzios (Figura 20). Barakat e colaboradores realizaram um experimento com um óleo degradado proveniente

ente de Al-Alamein, Egito. Neste experimento, foi constatado que em duas amostras caracterizadas como “*Tarball* preto e rígido” e “*Tarball* preto e pegajoso” ao se aplicar o seguinte Índice de Intemperismo= $\Sigma(n\text{-}C_{23} \text{ até } n\text{-}C_{34})/\Sigma(n\text{-}C_{11} \text{ até } n\text{-}C_{22})$, os valores obtidos foram 1,55 e 1,31, respectivamente (BARAKAT *et al.*, 2001). Este resultado corrobora com aqueles observados para as amostras das duas praias, com amostras de Arraial do Cabo tendo inicialmente um aspecto mais fresco e viscoso ao chegar ao laboratório e as amostras de Armação dos Búzios apresentando um aspecto mais seco e rígido. Pode-se inferir, uma vez que as amostras de Armação dos Búzios estiveram expostas por mais tempo aos agentes intempéricos, isto é, passaram mais tempo derramadas no mar.

4.3 Avaliação do Intemperismo Sobre os Compostos Biomarcadores Saturados

Os biomarcadores saturados encontrados no petróleo são amplamente utilizados para identificar a origem do óleo derramado no meio ambiente pela sua correlação com fontes suspeitas, uma vez que estes compostos são bastante resistentes a efeitos de intemperismo (LIMA *et al.*, 2021). Neste estudo, 4 razões diagnósticas foram avaliadas a partir dos cromatogramas das famílias de biomarcadores saturados terpanos tricíclicos e pentacíclicos (*m/z* 191) e esteranos (*m/z* 217), por CG-EM (Tabela 3). Os cromatogramas obtidos do íon-fragmento *m/z* 191 encontram-se no Apêndice B e os obtidos do íon-fragmento *m/z* 217 encontram-se no Apêndice C.

Tabela 3: Valores médios das razões diagnósticas de Terpano Tricíclico C_{21} / Terpano Tricíclico C_{23} , Terpano Tricíclico C_{20} / Terpano Tricíclico C_{23} , porcentagem do esterano C_{29} (S+R) e C_{30} Hopano/Colestano $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ (S+R) das amostras de *tarballs* coletadas nas praias de Armação dos Búzios e de Arraial do Cabo.

Razões	Arraial do Cabo	Armação dos Búzios
Tr_{21} / Tr_{23}	$0,67 \pm 0,03$	$0,58 \pm 0,02$
Tr_{20} / Tr_{23}	$0,28 \pm 0,00$	$0,19 \pm 0,02$
% C_{29}	$39,41 \pm 0,61$	$36,89 \pm 0,45$
$H_{30} / C_{27}\alpha\alpha\alpha (S+R)$	$8,03 \pm 0,21$	$7,68 \pm 0,62$

A Figura 21 mostra o gráfico com os resultados das razões e seus respectivos

desvios padrões para as amostras de ambas as praias sendo feito um comparativo entre as de Armação dos Búzios (AB-1, AB-2 e AB-3) e de Arraial do Cabo (AC-1, AC-2 e AC-3).

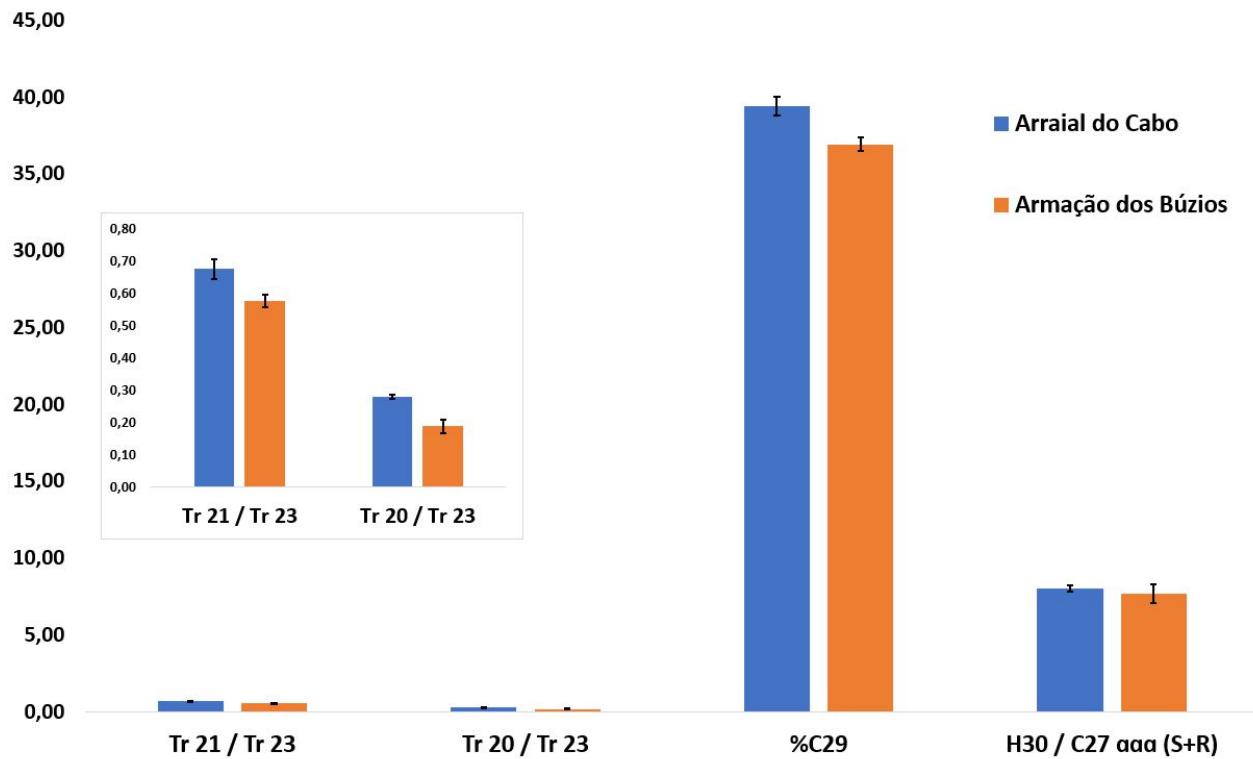


Figura 21: Valores médios das razões diagnósticas de biomarcadores saturados para as amostras de *tarballs* coletadas das praias de Arraial do Cabo e Armação dos Búzios.

Através da avaliação da porcentagem dos esteranos C_{29} , foi possível observar um valor médio mais elevado para Arraial do Cabo (39,41%), quando comparado aquele de Armação dos Búzios (36,89%), o que indica maior preservação por parte das amostras de Arraial do Cabo e consequentemente menor preservação das amostras de Armação dos Búzios. Tais valores elevados também foram observados por Lima e colaboradores em seus estudos com amostras de óleo provenientes da Bacia de Campos, cuja média foi de 49,32% (LIMA, 2017).

Para a família dos terpanos tricíclicos, os resultados encontrados para a razão Tr_{21} / Tr_{23} foram de 0,67 para as amostras de Arraial do Cabo e 0,58 para Armação dos Búzios mostrando maior resistência do Tr_{23} em comparação ao Tr_{21} nas amostras mais degradadas (Armação dos Búzios), visto que a razão diminuiu. Resultados similares, 0,52 e 0,66, foram encontrados em experimentos de simulação de derrames no mar que avaliaram o intemperismo sobre amostras de *tarballs* provenientes da Bacia

de Campos (LIMA, 2017). Segundo Jia e colaboradores, o terpano Tr_{23} normalmente é o mais resistente aos processos intempéricos, sendo encontrado em maior abundância que seus homólogos até mesmo em amostras de arenitos asfálticos (JIA *et al.*, 2010).

Nota-se que as amostras de *tarballs* de ambas as localidades, de um modo geral, sofreram poucas alterações, especialmente quando se avaliam as porcentagens do esterano C_{29} (S+R) e a razão de C_{30} Hopano/Colestano $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ (S+R). Este resultado está de acordo com pesquisas anteriores, que relataram que os biomarcadores saturados são muito resistentes aos efeitos do intemperismo (ESQUINAS *et al.*, 2017; MUÑOZ *et al.*, 1997; WANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2001; LIMA *et al.*, 2021). Entretanto, as amostras de Arraial do Cabo mostraram valores um pouco maiores para as razões entre os terpanos tricíclicos (Tabela 3, Figura 21), corroborando com resultados anteriores que indicaram que estas amostras estavam mais preservadas e, consequentemente, passaram menos tempo expostas aos processos intempéricos após o derrame, tendo atingido a praia mais cedo do que aquelas coletadas em Armação dos Búzios.

4.4 Avaliação dos Eventos Meteorológicos Mais Influentes Sobre a Trajetória e o Intemperismo do Óleo Derramado

Segundo o boletim pós-evento emitido pelo Serviço Meteorológico Marinho (SMM), Centro de Hidrografia da Marinha (CHM) e Marinha do Brasil, a tempestade durou entre os dias 23 e 28 de março de 2019, tendo aproximadamente 108 h de duração com vento máximo de 60 nós no dia 25 e a maior altura de onda de 8,45 m registrada no dia 27 (SMM, 2019).

Após a passagem de um sistema frontal sobre o oceano, um centro de baixa pressão se formou na área ECHO, próximo ao litoral sul do estado da Bahia, na noite do dia 22 de março. Na manhã do dia 23, o ciclone apresentou um núcleo quente e profundo em sua estrutura vertical, configurando-o como um ciclone tropical, sendo a ele atribuída a classificação de Depressão Tropical (DT). O sistema se manteve quase-estacionário ao longo deste dia, atuando sobre a área ECHO (SMM, 2019).

Na manhã do dia 24, devido a intensificação dos ventos, o ciclone foi classificado como Tempestade Tropical (TT) de maior intensidade, sendo atribuído o nome “Iba”. Ao longo deste dia, a TT Iba moveu-se para sul, adentrando a área DELTA durante a noite. A TT Iba seguiu deslocando-se para sul ao longo do dia 25 de março e seguiu

para sudeste no dia 26, afastando-se do litoral, e atuando sobre o leste da área DELTA. Verificou-se que devido ao enfraquecimento dos ventos, o sistema foi reclassificado como DT na manhã do dia 27. Neste dia, a DT Iba encontrava-se no limite entre as áreas DELTA e SUL OCEÂNICA, tendo apresentado pouco deslocamento. Ao longo do dia 28, a então DT Iba perdeu suas características tropicais, remanescendo apenas como um sistema de baixa pressão na divisa entre as áreas DELTA e SUL OCEÂNICA (SMM, 2019).

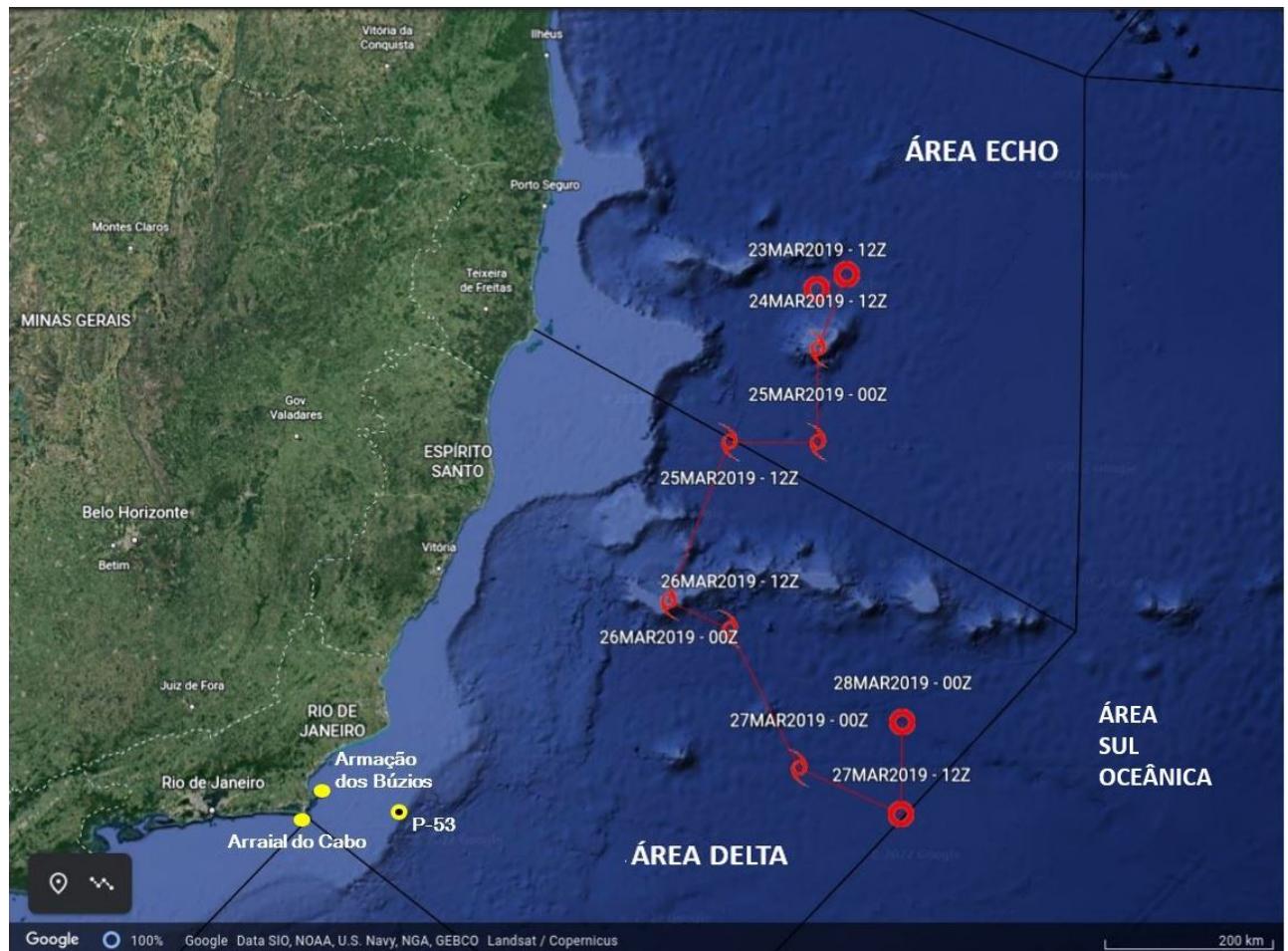


Figura 22: Mapa da trajetória do ciclone Iba gerado na plataforma do Google Earth conforme posições geográficas informadas pelo SMM, intervaladas a cada 12 horas. Legenda: Dias 23, 24, 27 de março (27MAR2019-12Z) indicam “Depressão Tropical”. Dias 25, 26 e 27 de março (27MAR2019-00Z) indicam “Tempestade Tropical”. Dia 28 de março indica “Baixa pressão”. Fonte: Adaptado de SMM (2019)

De acordo com a trajetória apresentada na Figura 22, o sistema tropical atuou inicialmente sobre a área ECHO, na manhã do dia 23 de março, formando-se a 180 milhas náuticas (333 km) a leste do litoral sul do estado da Bahia. O ciclone permaneceu sobre esta área, com pouco deslocamento, até a manhã do dia 25, quando adentrou a

área DELTA. Em seguida, ainda nesta área, o ciclone tropical deslocou-se para sul/sudeste até a noite do dia 27. No geral, o sistema apresentou deslocamento médio para sul, vindo a decair a partir da noite do dia 27, a cerca de 333 milhas náuticas (618 km) do litoral do estado do Rio de Janeiro (SMM, 2019).

Na Figura 23 observa-se a imagem da tempestade tropical Iba, registrada pelo site do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC), estando a mesma localizada sobre o limite norte da Bacia de Campos, próxima à plataforma P-53.

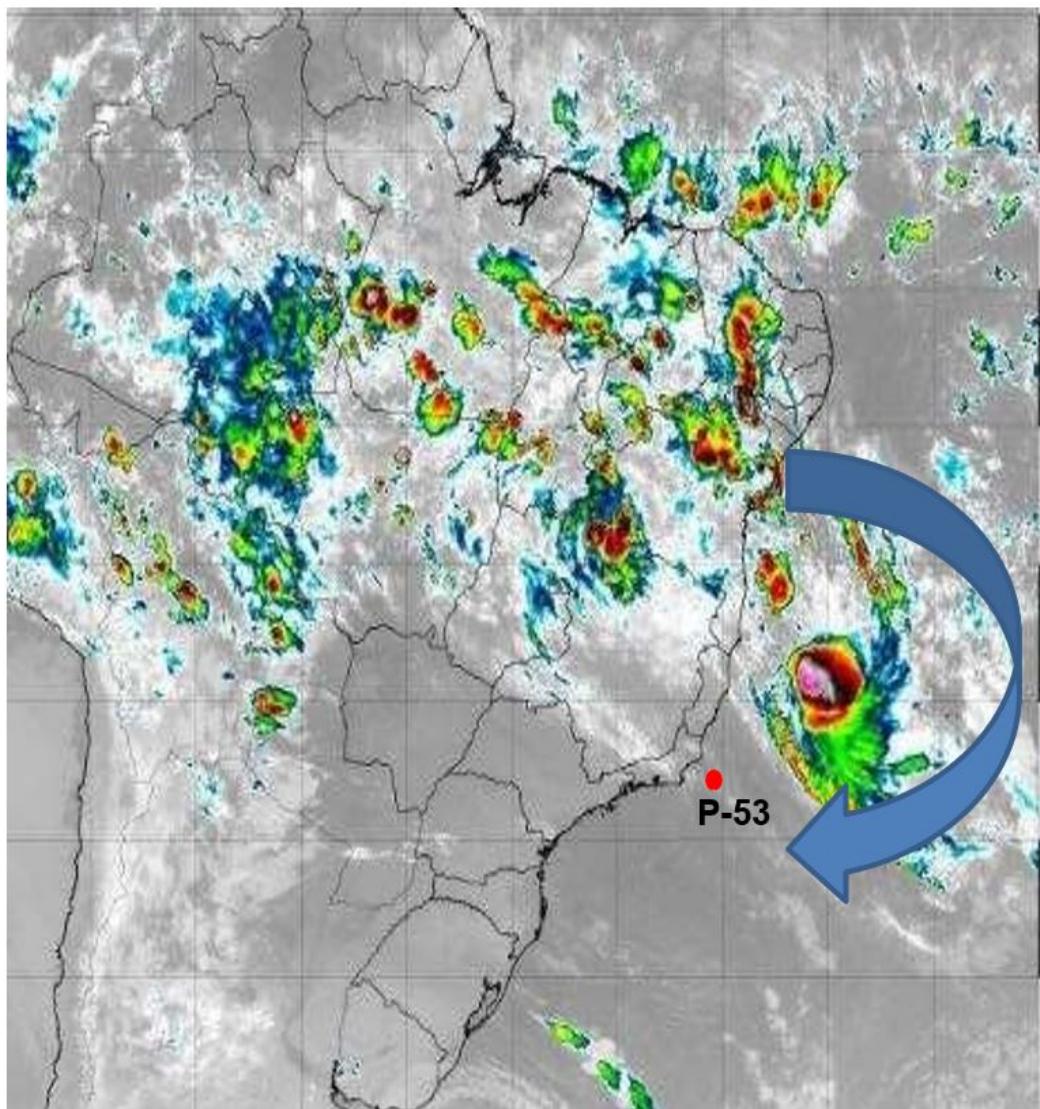


Figura 23: Imagem de satélite da tempestade Iba retirada do site do CPTEC no dia 25 de março às 04h15min, com a indicação do sentido horário dos ventos gerados pela tempestade e a localização aproximada da plataforma P-53. Fonte: Adaptado de CPTEC (2019)

Conforme foi informado no boletim da ANP, o derrame de 122 m³ de óleo da plataforma P-53 do Campo de Marlim Leste na Bacia de Campos, RJ, ocorreu entre os

dias 24 e 25 de março de 2019. Na Figura 24 é possível observar o mapa, feito pela Coordenação de Produção de Petróleo e Gás, Coordenação-Geral de Licenciamento Ambiental de Empreendimentos Marinhos e Costeiros e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (COPROD/CGMAC/IBAMA), e a imagem de satélite mostrando a feição oleosa da mancha com trajetória em sentido horário, à deriva entre os dias 25 e 26 de março de 2019, com indicativo de origem de vazamento de óleo na plataforma P-53.

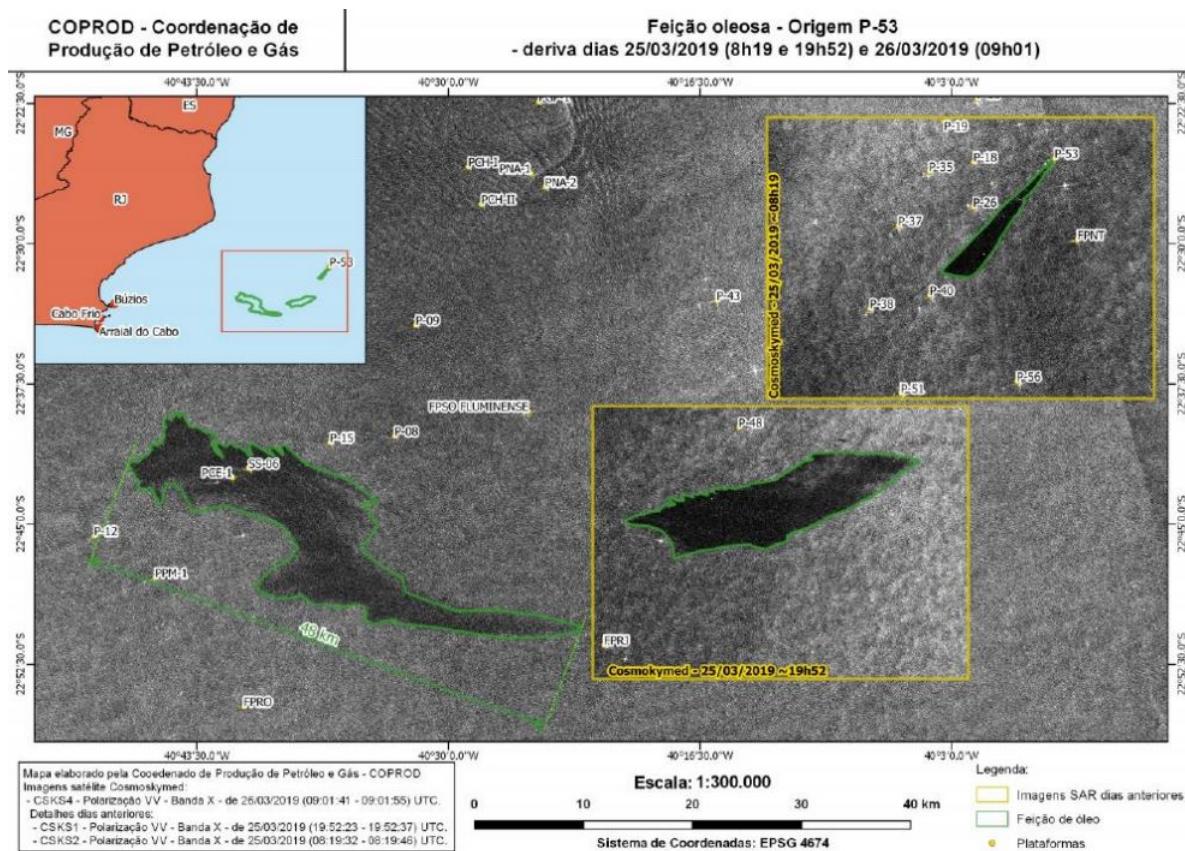


Figura 24: Mapa elaborado pela COPROD/CGMAC/IBAMA com indicativo de origem de vazamento de óleo na plataforma P-53. Fonte: COPROD, CGMAC e IBAMA (2019)

Entre os dias 3 e 4 de abril de 2019 a mancha chegou até as praias e os resultados da análise geoquímica confirmaram os resultados da modelagem matemática proposta pelo Prof. Paulo César Rosman (COPPE/UFRJ) (ROSMAN, 2016). Na simulação feita por Rosman (2016) (Figura 25), as primeiras praias a receber óleo em uma situação de derrame na região de exploração e produção de petróleo na Bacia de Campos, seriam Arraial do Cabo, Armação dos Búzios e Cabo Frio, respeitando as seguintes premissas:

- Derrame de 800 m³/dia de óleo, gerando uma mancha de 210 x 110 km;

- Velocidade de deslocamento da mancha de óleo no máximo 3 km/h;
- Correntes oceânicas perpendiculares e não tangentes ao litoral (como é o caso da Corrente do Brasil);
- Condições climáticas com vento constante, típico da chegada de frente fria;

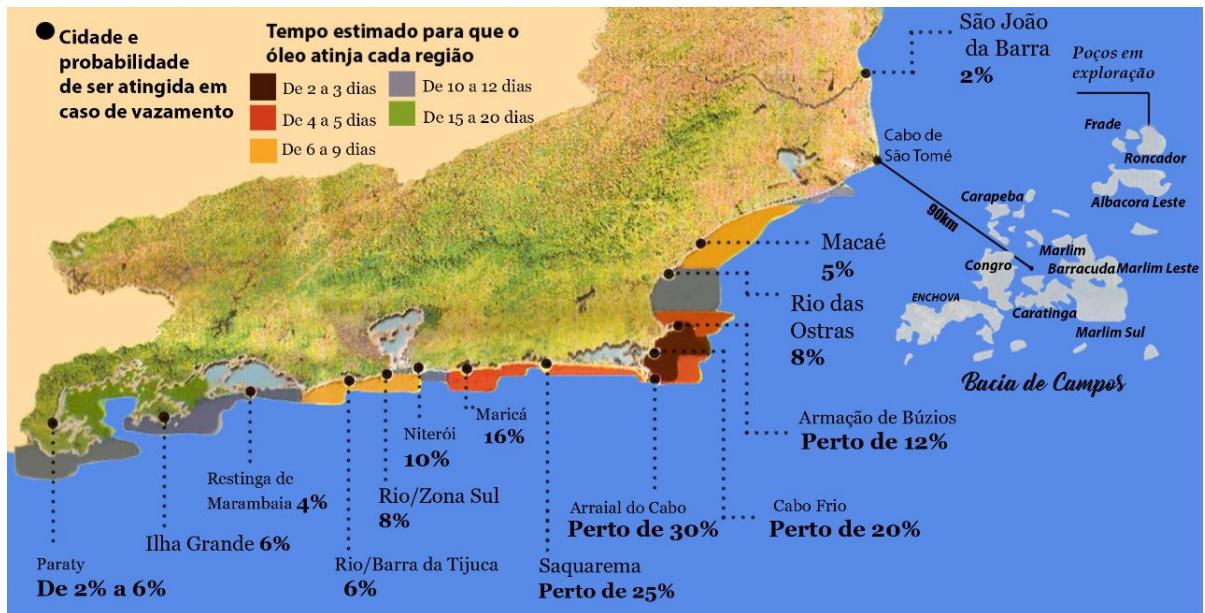


Figura 25: Mapa do Estado do Rio de Janeiro contendo a probabilidade de algumas praias serem atingidas em caso de derrames gerados na Bacia de Campos. Fonte: Adaptado do Jornal “O Globo”

Embora a presença da Tempestade Tropical Iba tenha provocado uma variação de alguns desses fatores, os resultados das análises geoquímicas do nível de intemperismo das amostras de *tarballs* coletadas confirmaram o modelo. Esta modelagem se mostrou confiável ao determinar que o município de Arraial do Cabo seria o primeiro a receber o toque de óleo em suas praias (30% de chance) e que o município de Armação dos Búzios receberia o óleo posteriormente com 12% de chance.

5 *Conclusões*

Apresenta-se neste capítulo as conclusões a partir dos resultados das análises geoquímicas, das informações sobre as condições meteorológicas observadas no período do derrame de óleo da P-53 e eficácia da modelagem computacional na determinação da trajetória de uma mancha de óleo derramado no mar, na região da Bacia de Campos, e seu tempo de toque na costa das praias da Região dos Lagos, RJ. São apresentadas ainda, sugestões para trabalhos futuros e a íntegra do resumo expandido deste trabalho apresentado em congresso latino-americano.

5.1 *Conclusões*

- Concluiu-se que, com o uso de diferentes razões diagnósticas de *n*-alcanos, isoprenóides e de terpanos tricíclicos foi possível detectar que as amostras de *tarballs* coletadas na Prainha em Arraial do Cabo apresentaram níveis mais baixos de intemperismo, ou seja, sofreram menos degradação, quando comparadas àquelas coletadas na Praia Brava em Armação dos Búzios.
- Conclui-se também que a formação da tempestade tropical Iba, com ventos em sentido horário e velocidade de 65 km/h, no mesmo dia em que se deu o derramamento de 122 m³ de óleo da plataforma P-53, foi determinante para que a mancha de petróleo tenha atingido o litoral da Região dos Lagos, em rara ocorrência.
- Além disso, sugerimos que a mudança do sentido Norte-Sul da trajetória da mancha de petróleo, em função de novos e frequentes eventos meteorológicos, observada neste trabalho, deva ser considerada nos modelos matemáticos/computacionais de deslocamento de manchas de petróleo em futuros acidentes que venham a ocorrer nas regiões de E&P de petróleo das bacias de Campos, Santos e do Espírito Santo.

- Os resultados sugerem ainda que a modelagem matemática computacional desenvolvida por Rosman (2016) (COPPE/UFRJ) para a trajetória de uma mancha de óleo derramado na Bacia de Campos, na qual as praias de Arraial do Cabo teriam a maior chance de receberem um óleo derramado, pode ser aplicada em casos de derrames reais desde que leve em consideração a ocorrência, cada vez mais frequente, de tempestades tropicais sobre o mar do litoral fluminense.

5.2 Sugestões Para Trabalhos Futuros

- Realizar análise contendo as frações de aromáticos por CG-EM para complementar as transformações geoquímicas decorrentes dos processos de intemperismo.
- Desenvolver um modelo matemático que descreva a trajetória e o tempo de permanência de óleos derramados na Bacia de Campos, considerando as transformações observadas na sua composição química como resultado do intemperismo e das mudanças climáticas

5.3 Apresentação de Trabalho em Congresso

O resumo expandido do trabalho apresentado no XVI Congresso Latino-Americano de Geoquímica (LAGO) de 9 a 11 de agosto de 2023 em Aracajú, Sergipe, é mostrado a seguir.



INFLUENCE OF A WEATHER EVENT ON THE TRAJECTORY AND DEGRADATION LEVELS OF TARBALLS SAMPLES FROM AN OIL SPILL OCCURRED IN THE CAMPOS BASIN, RIO DE JANEIRO

ELIANE S. DE SOUZA, LUCAS R. TAVARES, NIVALDO S. FERREIRA

^aUNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

e-mail: eliane@lenep.uenf.br

Copyright 2023, ALAGO.

This paper was selected for presentation by an ALAGO Scientific Committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s).

INTRODUCTION

The entry of oil into the sea can have different sources: natural exudations, offshore oil E&P activities, transport of oil by pipelines and by tankers, as well as illegal activities involving the washing of tanks with the discharge of oil on the high seas [1]. Oil spilled into the sea undergoes various degradation processes known as weathering. Hydrocarbons with lower molecular weight normally evaporate, and the rest remain on the sea surface and undergo various biological, chemical and physical processes, such as the formation of water-in-oil emulsions. Over a period of time, the oil slick spilled into the sea will disintegrate into smaller fragments, which will eventually be transported via ocean currents to beaches and mangroves. These fragments, when they reach the coast are called tarballs [2].

The occurrence of tarballs on beaches on the coast of Rio de Janeiro is very rare, considering the meteorological and oceanographic conditions normally observed in this region. This is justified by the strong presence of the ocean current, known as the Brazil Current, which flows from North to South to the coast of Uruguay [3]. This current normally takes oil spills, resulting from spill accidents in the Campos Basin region, to the southern region of the country. However, between April 2 and 4, 2019, tarballs were found on beaches in the Região dos Lagos, Rio de Janeiro, from a real spill of 122 m³ of oil that occurred after a failure in the oil-water separation system of the P-53 oil production located in the Marlim Leste field, Campos Basin. The present work aimed to characterize, through the use of diagnostic ratios of oil-saturated biomarker compounds, the degree of weathering of tarball samples that arrived in the Região dos Lagos. And yet, to evaluate the influence of atypical meteorological events, observed in the oil E&P region of the Campos Basin during the spill period, on the trajectory and time of permanence of the oil spilled in the sea.

EXPERIMENTAL

Six tarball samples were collected from Praia Brava in Armação de Búzios and Prainha, Arraial do Cabo, Região dos Lagos (Rio de Janeiro) to geochemical analyzes. The tarballs samples were submitted to liquid chromatography for the separation of the fractions of saturated, aromatic, and polar compounds. The *n*-alkane, pristane and phytane concentrations were measured in the saturated fraction by GC-FID, using 5 α -androstane as an internal standard. The saturated biomarkers, tricyclic and pentacyclic terpanes (*m/z* 191) and steranes (*m/z* 217) were subjected by GC/MS analyzes. The compiled data of meteorological conditions, observed in the oil production region of the Campos Basin, at the time of the real spill, were acquired by consulting the website of the National Institute of Meteorology (INMET).

RESULTS AND DISCUSSION

Results showed that the concentrations of lighter *n*-alkanes (*n*-C₁₇ to *n*-C₂₂) and isoprenoids in the samples from Arraial do Cabo are higher than those observed for the tarball samples collected in Armação de Búzios. Based on these residual concentrations, it was possible to calculate the weathering index of the samples collected on both beaches (Fig.1). Note that the average referring to the weathering indices for the samples from Armação de Búzios was 1.67 (\pm 0.03) and for the samples collected in Arraial do Cabo was 1.23 (\pm 0.11), and it can be inferred that the samples from Arraial do Cabo were less exposed to weathering agents. The increase in the weathering index was also observed in oil samples collected from a simulated spill in the first five days of exposure [4]. The saturated biomarker diagnostic ratios results showed little difference for the percentage values of C₂₉ steranes (S+R) and for the ratio of C₃₀ Hopane/C₂₇ α aa (S+R). However, for the samples from Arraial do Cabo, the average values were higher for the ratio of Tr₂₁/Tr₂₃ (0.67) when compared to those from Armação de Búzios (0.58), which may indicate that the samples from Arraial do Cabo

ELIANE S. DE SOUZA, LUCAS R. TAVARES, NIVALDO S. FERREIRA

are more preserved and, consequently, they spent less time exposed to weathering processes after the spill.

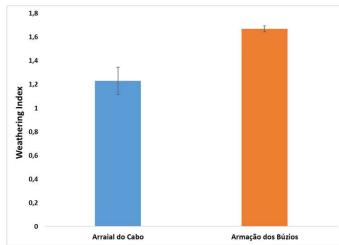


Figure 1. Average values of the weathering index of samples from Arraial do Cabo and Armação de Búzios. Weathering Index = $(\sum n\text{-C}23\text{-n-C}31) / (\sum n\text{-C}17\text{-n-C}22)$.

According to the ANP bulletin, the spill of 122m³ of oil from the P-53 platform at Marlim Leste field in Campos Basin, occurred between March 24 and 25, 2019 [5]. In Figure 2a, it is possible to observe the map made by the Petroleum and Gas Production Coordination (COPROD/CGMAC/IBAMA) and the satellite image showing the oily feature of the slick with a clockwise trajectory, adrift between the 25th and 26th of March 2019, with an indication of the origin of an oil leak.

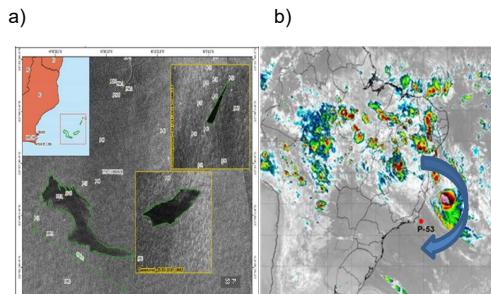


Figure 2. Map and satellite photos showing the oily feature of the slick, adrift between March 25 and 26, 2019, with an indication of the source of the oil leak (a). Satellite image of storm Iba showing the clockwise direction of the winds and the approximate location of platform P-53 (b).

In the same period of time that the oil slick was adrift in the ocean, tropical storm Iba had its highest intensity window recorded between March 24 and 25, 2019. On March 24, the storm reached maximum speed winds of 35 knots (65 km/h) and central pressure estimated at 1008 hPa, rotating clockwise [6]. In Figure 2b, the satellite image of tropical storm Iba, recorded by the National Institute of Meteorology (INMET) website, is located on the northern limit of the Campos Basin, close to the P-53 platform.

CONCLUSIONS

It was concluded that, with the use of different diagnostic ratios of *n*-alkanes, isoprenoids and tricyclic terpanes, it was possible to detect that the tarball samples collected at Prainha in Arraial do Cabo showed lower levels of weathering, having reached the beach earlier, probably on April 2, than those collected at Praia Brava in Armação de Búzios. It is also concluded that the formation of tropical storm Iba, with clockwise winds and a speed of 65 km/h, on the same day that 122 m³ of oil was spilled from the P-53 platform, was decisive for the oil slick reached, in rare occurrence, in Arraial do Cabo after 7 days and in Armação de Búzios after 9 days of drifting at sea. Due to these results, we suggest that the change in the North-South direction of the oil slick trajectory, due to the increase in the frequency and intensity of meteorological events resulting from climate change, should be considered in the mathematical/computational models of slick trajectory in future accidents that may occur in the oil E&P regions of the Campos, Santos and Espírito Santo basins.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Darcy Ribeiro North Fluminense State University (UENF). We thank PIBIC for the scientific initiation scholarship of Lucas R. Tavares.

REFERENCES

- [1] Zhang, B., Matchinski, E., Chen, B., Ye, X., Jing, L., Lee, K. (2019). World Seas: An Environmental Evaluation (Second Edition) Volume III: Ecological Issues and Environmental Impacts, Pages 391-406. Chapter 21 - Marine Oil Spills—Oil Pollution, Sources and Effects.
- [2] Suneel, V.; Vethamony, P.; Zakaria, M.; Naik, B.; Prasad, K. (2013). Identification of sources of tar balls deposited along the Goa coast, India, using fingerprinting techniques. *Marine Pollution Bulletin*, v. 70, p. 81–89.
- [3] Evans, D., Signorini, S. (1985). Vertical structure of the Brazil Current. *Nature*, 315, 48–50.
- [4] Lima, B., Martins, L., Souza, E., Pudenzi, M., da Cruz, G. (2021). Monitoring chemical compositional changes of simulated spilled Brazilian oils under tropical climate conditions by multiple analytical techniques. *Marine Pollution Bulletin* Volume 164, 111985
- [5] ANP-IBAMA (2020). Relatório de Investigação de Incidente FPU P-53 (Vazamento de óleo com toque na costa).
- [6] Reis, J., Gonçalves, W. (2019). Análise sinótica da tempestade tropical Iba. VIII Simpósio Internacional de Climatologia. De 11 a 14 de novembro em Belém do Pará, Brasil, 1-13.

Referências

- ADHIKARI, P. L.; WHITE, J. R.; MAITI, K.; NGUYEN, N. Phosphorus speciation and sedimentary phosphorus release from the gulf of mexico sediments: implication for hypoxia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Elsevier, v. 164, p. 77–85, 2015.
- ANP. *Relatório de Investigação de Incidente: Exsudação e Subsidiência Ocorrida no Campo de Frade*. 2016. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/segurança-operacional/incidentes/relatórios-de-investigação-de-incidentes-1/arquivos-relatórios-de-investigação-de-incidentes/campo-de-frade/relatório-frade-ii_final.pdf>
- ANP. *Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Rio de Janeiro: Superintendência de Desenvolvimento da Produção*. 2018.
- ANP. *RELATÓRIO DE INVESTIGAÇÃO DE INCIDENTE FPU P-53 (VAZAMENTO DE ÓLEO COM TOQUE NA COSTA)*. [S.I.], 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/segurança-operacional/incidentes/relatórios-de-investigação-de-incidentes-1/arquivos-relatórios-de-investigação-de-incidentes/plataforma-p-53/relatório-p-53_final.pdf>
- AREY, J. S.; NELSON, R. K.; REDDY, C. M. Disentangling oil weathering using $gc \times gc$. 1. chromatogram analysis. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 41, n. 16, p. 5738–5746, 2007.
- ARNOLD, K.; STEWART, M. Design of oil-handling systems and facilities. Gulf Publishing Company, Houston, TX, 1986.
- ASCE. State-of-the-art review of modeling transport and fate of oil spills. *Journal of Hydraulic Engineering - Task Committee on Modeling of Oil Spills*, American Society of Civil Engineers, v. 122, n. 11, p. 594–609, 1996.
- AZEVEDO, R. N.; BEZERRA, K. M.; NASCIMENTO, R. F.; NELSON, R. K.; REDDY, C. M.; NASCIMENTO, A. P.; OLIVEIRA, A. H.; MARTINS, L. L.; CAVALCANTE, R. M. Is there a similarity between the 2019 and 2022 oil spills that occurred on the coast of ceará (northeast brazil)? an analysis based on forensic environmental geochemistry. *Environmental Pollution*, Elsevier, v. 314, p. 120283, 2022.

- BANDARA, U. C.; YAPA, P. D.; XIE, H. Fate and transport of oil in sediment laden marine waters. *Journal of Hydro-environment Research*, Elsevier, v. 5, n. 3, p. 145–156, 2011.
- BARAKAT, A. O.; QIAN, Y.; KIM, M.; II, M. C. K. Chemical characterization of naturally weathered oil residues in arid terrestrial environment in al-alamein, egypt. *Environment International*, Elsevier, v. 27, n. 4, p. 291–310, 2001.
- BASSEY, B. O.; AJARE, T. O.; OZURUMBA, D. C.; BARONI, A. Oil spill trajectory and fate forecasting, response and cleanup options for a coastal environment: a green field model offshore indonesia. In: INTERNATIONAL OIL SPILL CONFERENCE. *International Oil Spill Conference Proceedings*. [S.I.], 2017. v. 2017, n. 1, p. 2017084.
- BEEGLE-KRAUSE, J. General noaa oil modeling environment (gnome): a new spill trajectory model. In: AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *International oil spill conference*. [S.I.], 2001. v. 2001, n. 2, p. 865–871.
- BOARD, T. R.; COUNCIL, N. R. *Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects*. Washington, DC: The National Academies Press, 2003. ISBN 978-0-309-08438-3. Disponível em: <<https://nap.nationalacademies.org/catalog/10388/oil-in-the-sea-iii-inputs-fates-and-effects>><https://nap.nationalacademies.org/catalog/10388/oil-in-the-sea-iii-inputs-fates-and-effects>.
- BRASIL, N. D.; ARAÚJO, M.; SOUSA, E. de. *Processamento de Petróleo e Gás*. [S.I.: s.n.], 2014.
- BRUHN, C. H.; GOMES, J. A. T.; JR, C. D. L.; JOHANN, P. R. Campos basin: reservoir characterization and management-historical overview and future challenges. In: OTC. *Offshore Technology Conference*. [S.I.], 2003. p. OTC–15220.
- CHANDRU, K.; ZAKARIA, M. P.; ANITA, S.; SHAHBAZI, A.; SAKARI, M.; BAHRY, P. S.; MOHAMED, C. A. R. Characterization of alkanes, hopanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in tar-balls collected from the east coast of peninsular malaysia. *Marine Pollution Bulletin*, Elsevier, v. 56, n. 5, p. 950–962, 2008.
- CHAUDHURI, U. R. *Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering*. [S.I.]: Crc Press, 2016.
- CHENG, Y.; LI, X.; XU, Q.; GARCIA-PINEDA, O.; ANDERSEN, O. B.; PICHEL, W. G. Sar observation and model tracking of an oil spill event in coastal waters. *Marine pollution bulletin*, Elsevier, v. 62, n. 2, p. 350–363, 2011.
- CLARK, R. Biology of benthic organisms. edited by bf keegan, p. o'ceidigh & pjf boaden. pergamon press oxford (1977). *Marine Pollution Bulletin*, v. 8, n. 12, p. 287–287, 1977.
- CONAMA. *Resolução nº 39379, de 8 de agosto de 2007. Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-73*. [S.I.], 2007. Disponível em: <https://www.cbhdoce.org.br/wp-content/uploads/2018/08/CONAMA_RES_CONS_2007_393.pdf>https://www.cbhdoce.org.br/wp-content/uploads/2018/08/CONAMA_RES_CONS_2007_393.pdf.

- CPTEC. *Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos*. 2019. Disponível em: <<https://satelite.cptec.inpe.br/acervo/goes16.formulario-logic>><https://satelite.cptec.inpe.br/acervo/goes16.formulario.logic>.
- EPA. *Protocol for developing nutrient TMDLs*. [S.I.]: The Environmental Protection Agency, 1999.
- ESQUINAS, N.; RODRIGUEZ-VALDES, E.; MARQUEZ, G.; GALLEGOS, J. L. R. Diagnostic ratios for the rapid evaluation of natural attenuation of heavy fuel oil pollution along shores. *Chemosphere*, Elsevier, v. 184, p. 1089–1098, 2017.
- FARIAS, C. O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A. de L.; SCOFIELD, A. d. L. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (rio de janeiro, brazil) contaminated by an oil spill. *Organic Geochemistry*, Elsevier, v. 39, n. 3, p. 289–307, 2008.
- FERREIRA, N. J.; CAVALCANTI, I. F. *Sistemas meteorológicos atuantes no Brasil*. [S.I.]: Oficina de Textos, 2022.
- FRENCH, D.; MENDELSOHN, D.; RINES, H. *SIMAP oil and Orimulsion fate and effects model*. [S.I.], 1995.
- GABARDO, I. T.; MENICONI, M. F.; FARIA, B. M.; SILVA, T. A.; CAVALCANTI, T. R.; SILVA, G. C.; GALLOTTA, F. D.; N. A. S.; PAES, J. E.; BENTZ, C. M. et al. Lessons learned on oil spill environment impact assessment: 10 years of petrobras experience review. In: *International Oil Spill Conference*. [S.I.: s.n.], 2011. v. 2011, n. 1, p. 426.
- GALIMBERTI, R.; GHISELLI, C.; CHIARAMONTE, M. Acidic polar compounds in petroleum: a new analytical methodology and applications as molecular migration indices. *Organic Geochemistry*, Elsevier, v. 31, n. 12, p. 1375–1386, 2000.
- GROS, J.; SOCOLOFSKY, S.; DISSANAYAKE, A.; JUN, I.; BOUFADEL, M.; ZHAO, L.; NELSON, R.; REDDY, C.; AREY, J. S. Simulating the aqueous dissolution of petroleum emitted into the gulf of mexico during the 2010 deepwater horizon disaster. In: *Environmental Sciences: Water, Gordon Research Conference*. [S.I.: s.n.], 2016.
- HAZEN, T. C.; PRINCE, R. C.; MAHMOUDI, N. *Marine oil biodegradation*. [S.I.]: ACS Publications, 2016.
- HUNT, J.; HUC, A. Petroleum geochemistry and geology. *Chemical Geology*, Amsterdam; New York: Elsevier, 1966-, v. 137, n. 3, p. 313–314, 1997.
- ITOPF. *International Tanker Owners Pollution Federation Limited*. 2022. Disponível em: <<http://www.itopf.com/>><http://www.itopf.com/>.
- JIA, W.; XIAO, Z.; YU, C. Molecular and isotopic compositions of bitumens in silurian tar sands from the tarim basin, nw china: characterizing biodegradation and hydrocarbon charging in an old composite basin. 2010.
- LEHR, W.; JONES, R.; EVANS, M.; SIMECEK-BEATTY, D.; OVERSTREET, R. Revisions of the adios oil spill model. *Environmental Modelling & Software*, Elsevier, v. 17, n. 2, p. 189–197, 2002.

- LIMA, B. D. *Caracterização da Alteração Molecular de Petróleos Brasileiros Expostos aos Efeitos Intempéricos*. Tese (Doutorado em Engenharia de Reservatório e de Exploração), 2017.
- LIMA, B. D.; MARTINS, L. L.; PEREIRA, V. B.; FRANCO, D. M.; SANTOS, I. R. D.; SANTOS, J. M.; VAZ, B. G.; AZEVEDO, D. A.; CRUZ, G. F. da. Weathering impacts on petroleum biomarker, aromatic, and polar compounds in the spilled oil at the northeast coast of brazil over time. *Marine Pollution Bulletin*, Elsevier, v. 189, p. 114744, 2023.
- LIMA, B. D.; MARTINS, L. L.; SOUZA, E. S. de; PUDENZI, M. A.; CRUZ, G. F. da. Monitoring chemical compositional changes of simulated spilled brazilian oils under tropical climate conditions by multiple analytical techniques. *Marine Pollution Bulletin*, Elsevier, v. 164, p. 111985, 2021.
- LUCAS, Z.; MACGREGOR, C. Characterization and source of oil contamination on the beaches and seabird corpses, sable island, nova scotia, 1996–2005. *Marine Pollution Bulletin*, Elsevier, v. 52, n. 7, p. 778–789, 2006.
- MARTINS, R. P.; ROSMAN, P.; XAVIER, A. G.; ROSSO, T. Estudo da maré astronômica na baía de guanabara–interpretação das constantes harmônicas e modelagem numérica. *XIV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*, Aracaju, SE, 2001.
- MUNOZ, D.; GIULIANO, M.; DOUMENQ, P.; JACQUOUT, F.; SCHERRERI, P.; MILLE, G. Long term evolution of petroleum biomarkers in mangrove soil (guadeloupe). 1997.
- NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L.; CONCEIÇÃO, M.; FERNANDES, Z.; SEVERINO, D.; CORREA, R. J.; COUTINHO, M. C.; SILVA, J. Photochemistry of petroleum. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 26, n. 2-3, p. 219–238, 2001.
- NOOA. *Map of the Month: Dispersant Use in or near US Waters*. 2019. Disponível em: <<https://response.restoration.noaa.gov/map-month-dispersant-use-or-near-us-waters>><https://response.restoration.noaa.gov/map-month-dispersant-use-or-near-us-waters>.
- OILMAP. *OILMAP Manual*. [S.I.], 2023. Disponível em: <<https://www.rpsgroup.com/services/oceans-and-coastal/modelling/oilmap/#Stochastic>><https://www.rpsgroup.com/services/oceans-and-coastal/modelling/oilmap/#Stochastic>.
- OSCAR. *SINTEF Materials and Chemistry - The OSCAR Model*. 2014. Disponível em: <https://www.sintef.no/globalassets/upload/materialer_kjemi/faktaark/environment/oscar-fact.pdf>https://www.sintef.no/globalassets/upload/materialer_kjemi/faktaark/environment/oscar-fact.pdf.
- PASSOW, U.; LEE, K. Future oil spill response plans require integrated analysis of factors that influence the fate of oil in the ocean. *Current Opinion in Chemical Engineering*, Elsevier, v. 36, p. 100769, 2022.
- PATIN, S. Offshore oil and gas production and transportation. *Handbook on marine environment protection: Science, impacts and sustainable management*, Springer, p. 149–164, 2018.

PETERS, K.; MOLDOWAN, J. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic geochemistry*, Elsevier, v. 17, n. 1, p. 47–61, 1991.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. *The biomarker guide: Volume 1, Biomarkers and isotopes in the environment and human history*. [S.I.]: Cambridge university press, 2007.

PETROBRAS. *Comunicação: Bacia de Santos*. 2017. Disponível em: <<https://www.comunicabaciadesantos.com.br/empreendimento/pesquisa-sismicamaritima-.html>><https://www.comunicabaciadesantos.com.br/empreendimento/pesquisa-sismicamaritima.html>.

PEZZI, L. P.; SOUZA, R. B. d.; QUADRO, M. F. Uma revisão dos processos de interação oceano-atmosfera em regiões de intenso gradiente termal do oceano atlântico sul baseada em dados observacionais. *Revista Brasileira de Meteorologia*, SciELO Brasil, v. 31, p. 428–453, 2016.

PIQUET, R.; TAVARES, É.; PESSÔA, J. M. Emprego no setor petrolífero: dinâmica econômica e trabalho no norte fluminense. *Cadernos Metrópole*, SciELO Brasil, v. 19, p. 201–224, 2017.

PORTELLA, Y. Sumário geológico e setores em oferta da bacia de campos. 2017.

REED, M.; JOHANSEN, Ø.; BRANDVIK, P. J.; DALING, P.; LEWIS, A.; FIOCCO, R.; MACKAY, D.; PRENTKI, R. Oil spill modeling towards the close of the 20th century: overview of the state of the art. *Spill Science & Technology Bulletin*, Elsevier, v. 5, n. 1, p. 3–16, 1999.

REIS, J. D.; GONÇALVES, W. Análise sinótica da tempestade tropical iba. 2019.

ROSMAN, P. C. *Sistema base de hidrodinâmica ambiental. Referência Técnica*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2016. Disponível em: <https://www.sisbahia.coppe.ufrj.br/SisBaHiA_RefTec_v11b-.pdf>https://www.sisbahia.coppe.ufrj.br/SisBaHiA_RefTec_v11b.pdf.

ROVERSI, F. Modelagem matemática e simulação computacional de derrames de óleo em corpos d'água: um estudo de caso na região do porto de santos. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2009.

SILVA, J.; DIAS, M. S. A frequência de fenômenos meteorológicos na américa do sul: uma climatologia. In: *Anais do XII Congresso Brasileiro de Meteorologia, Foz do Iguaçu*. [S.I.: s.n.], 2002.

SMM. *Relatório Pós-Evento: Tempestade Tropical Iba*. [S.I.], 2019. Disponível em: <www.marinha.mil.br/chm/dados-do-smm-monitoramento-de-ciclones>.

SOLOMONS, T. G.; FRYHLE, C. B. *Organic chemistry*. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2008.

SPAULDING, M. L. State of the art review and future directions in oil spill modeling. *Marine pollution bulletin*, Elsevier, v. 115, n. 1-2, p. 7–19, 2017.

- SPEIGHT, J. Liquid fuels from natural gas. *Handbook of alternative Fuel technologies*, CRC Press, v. 153, 2007.
- SUNEEL, V.; VETHAMONY, P.; ZAKARIA, M.; NAIK, B.; PRASAD, K. Identification of sources of tar balls deposited along the goa coast, india, using fingerprinting techniques. *Marine pollution bulletin*, Elsevier, v. 70, n. 1-2, p. 81–89, 2013.
- TARR, M. A.; ZITO, P.; OVERTON, E. B.; OLSON, G. M.; ADHIKARI, P. L.; REDDY, C. M. Weathering of oil spilled in the marine environment. *Oceanography*, JSTOR, v. 29, n. 3, p. 126–135, 2016.
- THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. [S.I.]: Interciência, 2004.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H.; TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. From kerogen to petroleum. *Petroleum formation and occurrence*, Springer, p. 160–198, 1984.
- WANG, C.; GAO, X.; SUN, Z.; QIN, Z.; YIN, X.; HE, S. Evaluation of the diagnostic ratios for the identification of spilled oils after biodegradation. *Environmental earth sciences*, Springer, v. 68, p. 917–926, 2013.
- WANG, Z.; FINGAS, M.; SIGOUIN, L. Characterization and identification of a "mystery" oil spill from quebec (1999). *Journal of Chromatography A*, Elsevier, v. 909, n. 2, p. 155–169, 2001.
- WANG, Z.; FINGAS, M.; YANG, C.; CHRISTENSEN, J. *Environmental forensics-contaminant specific guide*. [S.I.]: Academic Press, New York, 2006.
- WANG, Z.; STOUT, S. A.; FINGAS, M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. *Environmental Forensics*, Taylor & Francis, v. 7, n. 2, p. 105–146, 2006.
- WANG, Z.; YANG, C.; YANG, Z.; BROWN, C. E.; HOLLEBONE, B. P.; STOUT, S. A. Petroleum biomarker fingerprinting for oil spill characterization and source identification. In: *Standard handbook oil spill environmental forensics*. [S.I.]: Elsevier, 2016. p. 131–254.

APÊNDICE A - Cromatogramas de n-alcanos Obtidos por CG-DIC (Fingerprints)

Os resultados obtidos por CG-DIC das amostras de Armação dos Búzios (AB-1, AB-2, AB-3) e Arraial do Cabo (AC-1, AC-2, AC-3) estão apresentados na Figura 26.

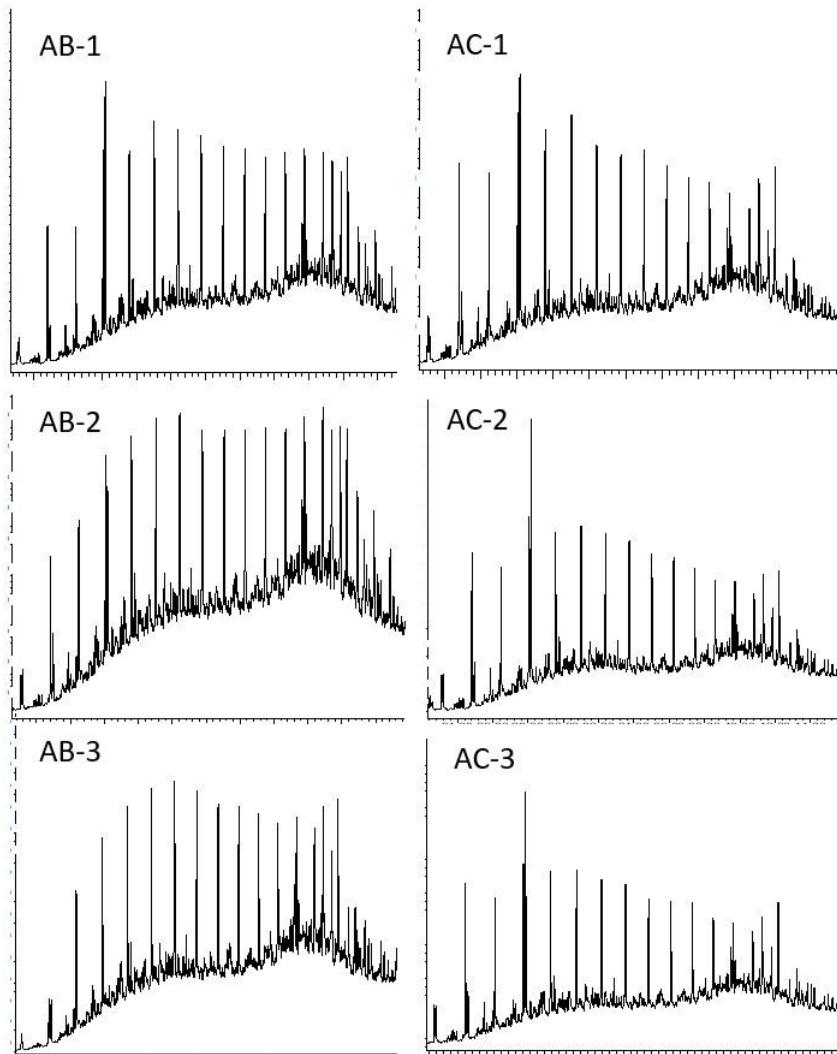


Figura 26: Cromatogramas obtidos por CG-DIC das amostras de Armação dos Búzios e Arraial do Cabo.

APÊNDICE B - Cromatogramas m/z 191 (CG-EM)

Os resultados obtidos por CG-EM utilizando o íon m/z 191 das amostras de Armação dos Búzios (AB-1, AB-2, AB-3) e Arraial do Cabo (AC-1, AC-2, AC-3) estão apresentados na Figura 27.

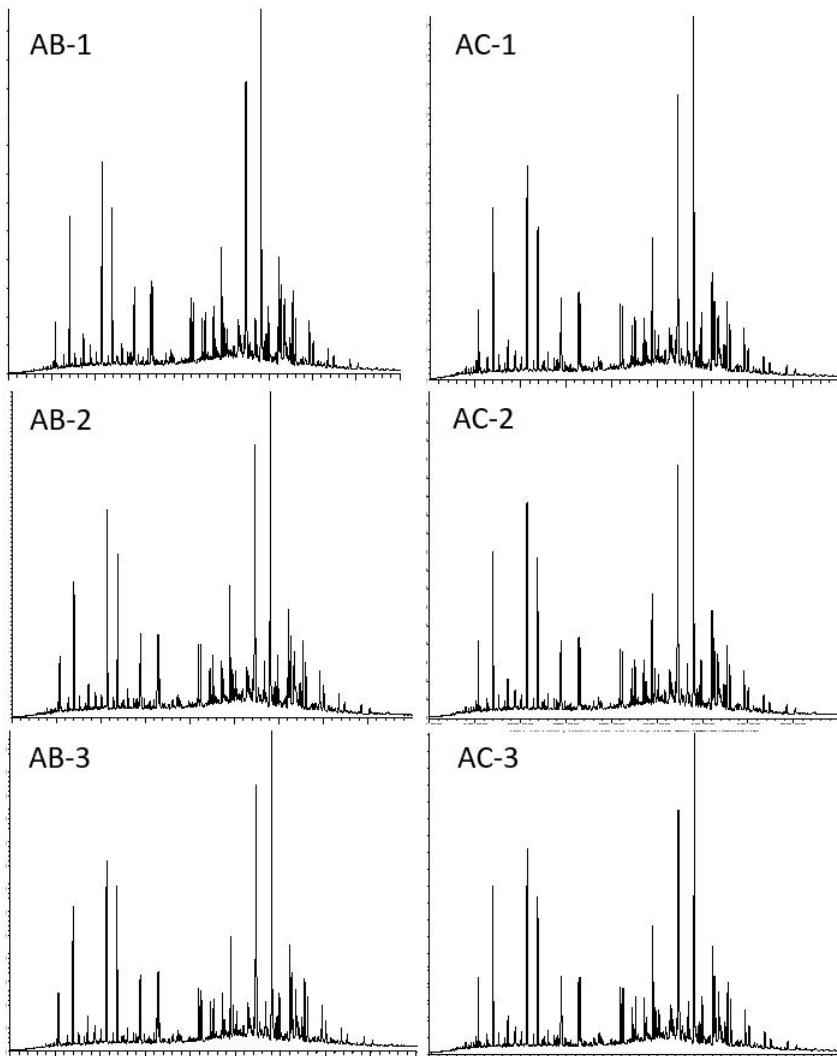


Figura 27: Cromatogramas de massas dos biomarcadores saturados m/z 191 das amostras de Armação dos Búzios e Arraial do Cabo.

APÊNDICE C - Cromatogramas m/z 217 (CG-EM)

Os resultados obtidos por CG-EM utilizando o íon m/z 217 das amostras de Armação dos Búzios (AB-1, AB-2, AB-3) e Arraial do Cabo (AC-1, AC-2, AC-3) estão apresentados na Figura 28.

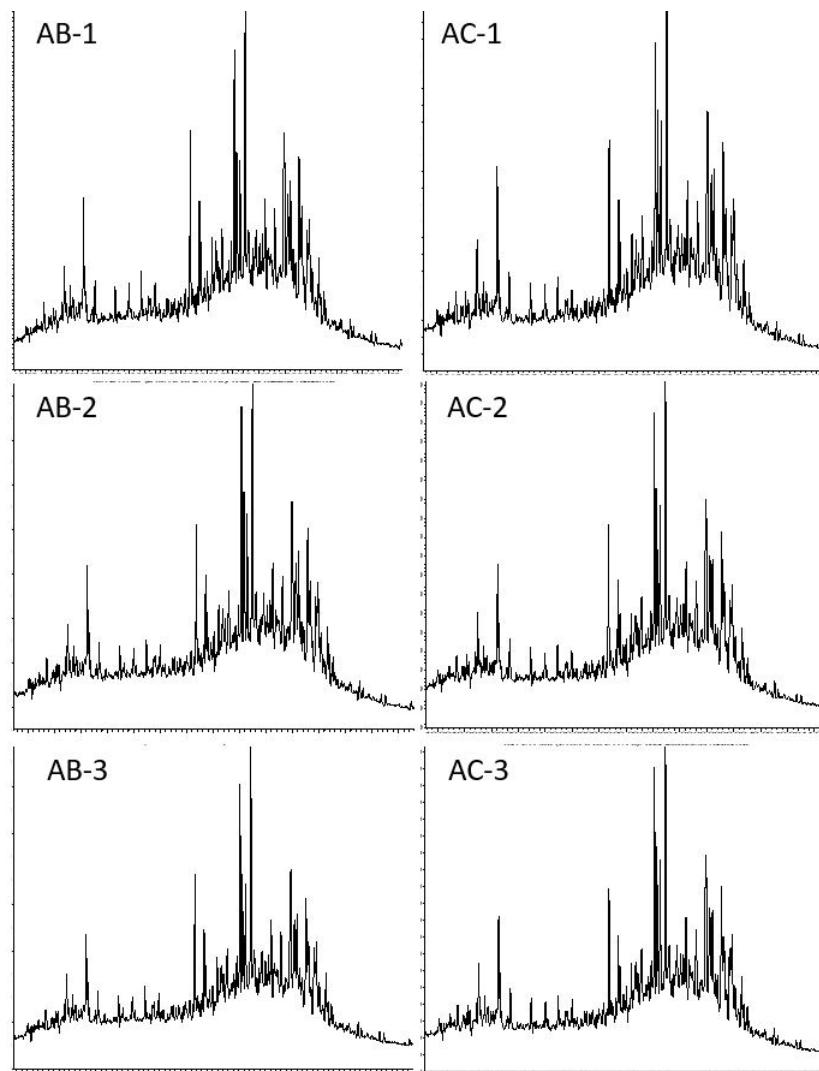


Figura 28: Cromatogramas de massas dos biomarcadores saturados m/z 217 das amostras de Armação dos Búzios e Arraial do Cabo.

Índice Remissivo

A

Apresentação em Congresso, 52
Avaliação de Biomarcadores, 43
Avaliação Meteorológica, 45

C

Coleta das Amostras, 33
Composição Química do Petróleo, 6
Conclusões, 50
Condições Meteorológicas, 22
Cromatografia Gasosa (CG/DIC), 35
Cromatografia Gasosa (CG/EM), 36
Cromatografia Líquida, 36

D

Dados Meteorológicos, 37
Derrames na Bacia de Campos, 11

E

Escopo do Problema, 3

F

Frações do Óleo, 38

I

Índice de Intemperismo, 39
Intemperismo, 17
Introdução, 1

M

Metodologia, 33
Modelos Matemáticos, 27

O

Objetivos, 4
Organização do Documento, 5

P

Processamento Primário, 13
Produção na Bacia de Campos, 9

R

Resultados e Discussões, 38
Revisão Bibliográfica, 6

T

Trabalhos Futuros, 52