



## **AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE UM ÓLEO LEVE EM AMBIENTE MARINHO COSTEIRO - SIMULAÇÃO EM MESOESCALA**

Eliane Soares de Souza\* e Jorge Alberto Trigüis\*\*  
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP),  
Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF),  
Rodovia Amaral Peixoto Km 163, Avenida Brennand s/n; Imboacica,  
Macaé; Rio de Janeiro, Brasil; CEP 27925-310.  
E-mail para: eliane@lenep.uenf.br, triguis@lenep.uenf.br  
Recebido em Outubro de 2004 e aceito para publicação em Julho de 2005

### **ABSTRACT**

Petroleum exploration and production activities along the Brazilian coast may impact the marine environment by releasing oil. After oil spill a series of weathering processes change the properties of the oil. The knowledge of these changes is important to determine the time of an oil spill, how it should be cleaned up and the extension of its impact. This research includes an experiment of seawater oil spill simulation, monitored over a period of 28 days. The extent of oil weathering was determined by gas chromatography analyses. The results showed: The oil weathering was responsible for reduction of 66% alkanes at 4 days and, 80% of alkanes, C1-fenantrenes and C1-dibenzothiophenes at 28 days, substantial degradation when compared to monitored real oil spills in the north hemisphere.

### **RESUMO**

As atividades de exploração e produção (E&P) de petróleo ao longo da costa brasileira, podem impactar o ambiente marinho em função de derrames de óleo. Logo após um derrame, processos intempéricos começam a alterar as propriedades do óleo. O conhecimento destas alterações é importante na determinação da idade de um derrame, da extensão de seu impacto e da escolha do método de limpeza. Nesta pesquisa foi conduzida a simulação de um derrame de óleo e o monitoramento de suas alterações, através de análises cromatográficas, ao longo de 28 dias. Os resultados mostraram que o intemperismo foi responsável pela redução de 66% dos alcanos após 4 dias e de 80% dos alcanos, C1-fenantrenos e C1-dibenzotiofenos em 28 dias, degradação muito superior àquela observada em derrames reais ocorridos no hemisfério norte.

### **INTRODUÇÃO**

No Brasil, a produção de petróleo na Bacia de Campos, região norte do estado do Rio de Janeiro, é estratégica, representando mais de 80% da extração nacional. Uma de suas características é ser executada totalmente em offshore, através de 40 sistemas de produção

distribuídos entre plataformas fixas, flutuantes e navios adaptados. O escoamento da produção da Bacia de Campos, 1,5 milhões de barris/dia, é realizado por oleodutos (20%) e o restante por navios (Cadernos Petrobrás, 2002). Essas atividades expõem a região a um risco potencial de acidentes, com vazamentos de óleo, possibilitando a contaminação de ambientes

costeiros como praias e manguezais. Esse tipo de catástrofe, além do dano ao meio ambiente, pode vir a causar graves impactos na imagem das companhias produtoras de petróleo.

O comportamento de óleos derramados nos mais diversos ecossistemas, e principalmente no mar, depende da composição química do petróleo, e também, da atuação de processos como evaporação, emulsificação, dissolução, biodegradação, foto-oxidação e das interações entre óleo, sedimentos e água. A combinação destes processos é conhecida como intemperismo, o qual reduz a concentração de diferentes grupos de compostos, modificando as características químicas e físicas do petróleo (Floodgate, 1984; Fingas, 1998).

Os processos intempéricos, que atuam sobre um óleo derramado no mar, podem ocorrer simultaneamente, mas a diferentes velocidades. A velocidade e a extensão desses processos dependem das propriedades físicas e químicas do óleo original e de condições ambientais, como: temperatura, velocidade e direção dos ventos e das correntes marinhas.

A evaporação é a responsável pelas mudanças mais importantes ocorridas no óleo durante um derrame. Em poucos dias um petróleo leve, dependendo da sua composição, pode perder até 75% de seu volume e os médios até 40%. Nos ambientes tropicais, as temperaturas elevadas fazem com que a perda por evaporação dos componentes voláteis do petróleo seja mais rápida, diminuindo seus efeitos tóxicos sobre a microflora local (Fingas, 1998).

A emulsificação causa um aumento no volume do poluente, quando comparado com o volume do óleo derramado inicialmente, em função da quantidade de água que é incorporada ao óleo durante a emulsificação. Os valores de viscosidade da emulsão óleo - água também são maiores que os do óleo original. A formação do chamado *mousse*

diminui a disponibilidade do óleo ao processo de evaporação e de biodegradação, conduzido por microrganismos naturalmente presentes no mar (Fingas *et al.* 1998).

A dispersão natural do petróleo no mar é o terceiro fator mais importante dos processos de intemperismo. A dispersão é caracterizada pelo movimento de gotas de óleo, com tamanhos que variam de 1 a 50 microns, na coluna d'água, intensificado pela turbulência das ondas. Estudos mostraram que a dispersão ocorre preferencialmente com os componentes da fração de hidrocarbonetos saturados (Fingas, 1998).

O processo de dissolução ocorre somente em uma pequena porção do óleo, mas é considerado um parâmetro importante na avaliação ecotoxicológica de um derrame, pois envolve a solubilização parcial dos compostos aromáticos de baixas massas moleculares extremamente tóxicos aos organismos aquáticos, em função do seu potencial carcinogênico e neurotóxico (Wang *et al.*, 1995; Wang e Fingas, 1998a).

O espalhamento e o estiramento da mancha de óleo sobre a superfície do mar é facilitado pela tensão superficial existente entre a superfície da água e o óleo, devido a sua característica hidrofóbica. Os mecanismos de espalhamento e estiramento da mancha dependem, principalmente, da viscosidade do petróleo e seus comportamentos são observados na previsão da extensão da área contaminada (Fingas, 1998).

Outros processos também contribuem para a alteração da composição química do petróleo e seus derivados no meio ambiente, entre eles está a foto-oxidação. A foto-oxidação é uma reação de oxidação catalisada pela radiação ultravioleta do sol. Nem todos os componentes do petróleo são sensíveis à radiação ultravioleta, os mais atingidos pela radiação são principalmente, os fenantrenos, dibenzotiofenos e crisenos alquilados (Garrett *et al.* 1998).

A biodegradação de componentes do petróleo nos mais variados ambientes naturais é mediada primariamente por microrganismos dos grupos das bactérias e dos fungos. As bactérias possuem características especiais como: crescimento e metabolismo acelerados, plasticidade genética, capacidade de produzir biosurfactantes e a habilidade de se ajustar rapidamente a uma variedade de ambientes. Essas características fazem das bactérias os agentes mais comumente envolvidos nos processos naturais de biodegradação dos componentes do petróleo, principalmente os saturados de baixa massa molecular, no ambiente marinho (Goodwin *et al.* 1983; Rowland *et al.* 1986; Leahy e Colwell, 1990).

O processo de sedimentação do petróleo é iniciado após o aumento de sua densidade, como resultado da ação dos outros processos de intemperismo sobre a mancha de óleo. A sedimentação pode ocorrer por adsorção do óleo intemperizado ao material particulado, como argila em suspensão na água do mar, especialmente se o óleo contiver teores acima de 10% de compostos polares (Bragg e Owens, 1994; Owens *et al.*, 1994).

Em resumo, os compostos saturados, predominantes na maioria dos óleos, são os mais suscetíveis à evaporação, biodegradação e à dispersão. Os compostos aromáticos de baixa massa molecular são parcialmente solúveis em água, mas evaporam rapidamente após um derrame, enquanto os aromáticos de elevada massa molecular não apresentam o mesmo comportamento. As resinas e os asfaltenos possuem propriedades similares, sendo ambos considerados os grupos mais estáveis aos processos de evaporação, dispersão e biodegradação (Fingas, 1998).

O conhecimento das alterações causadas por esses processos, sobre os óleos nacionais, no ambiente marinho costeiro tropical, é importante na identificação de um óleo e na determinação do tempo em que se encontra derramado, auxiliando na definição do responsável legal pelo derrame. O

monitoramento dessas alterações também pode auxiliar na avaliação da extensão de possíveis impactos ambientais em ambientes costeiros, e ainda, na tomada de decisão sobre a melhor forma de remediar esses impactos.

Em face aos riscos ambientais inerentes às atividades desenvolvidas pela maior região de produção de petróleo brasileira, localizada na Bacia de Campos, litoral norte do estado do Rio de Janeiro, e a carência de informações sobre o comportamento de óleos nacionais, quando derramados em ambiente marinho tropical, levou a se avaliar as alterações geoquímicas sofridas por um óleo quando derramado no mar. Para isso foi conduzido um experimento em mesoescala, no qual, foi simulado o derrame de um óleo leve, produzido na Bacia de Campos, e monitoradas as transformações geoquímicas relacionadas à variação da concentração dos principais componentes do petróleo, ao longo de 28 dias de exposição às intempéries.

## EXPERIMENTAL

O experimento foi conduzido em uma unidade de simulação de derrame de óleo no mar. A unidade de vidro com as dimensões de 60 cm de largura, 80 cm de profundidade e 20 cm de altura, foi preenchida com 50 litros de água do mar, coletada na Praia de Cavaleiros, Macaé – RJ.

A unidade foi instalada em um galpão de 15 m<sup>2</sup>, construído em madeira com as paredes laterais revestidas de tela, e coberto por telhas transparentes. Todo o conjunto foi projetado com a finalidade de facilitar a ventilação e a entrada de luz solar. Este galpão está localizado em Macaé, cidade do norte do estado do Rio de Janeiro, e foi montado na área externa do Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo - LENEP, da Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Sobre a superfície da água foi simulado o derrame de 50 mL de um petróleo proveniente da Bacia de Campos, considerado leve para os padrões brasileiros, cuja densidade era de 27°API (escala de densidade instituída pelo *American Petroleum Institute*, na qual quanto maior o valor menos denso será o óleo, tendo como referência o valor de 10°API para a água pura, em condições padrão de temperatura e pressão). O óleo derramado, densidade 0,88 Kg.L<sup>-1</sup>, gerou uma concentração aproximada de 1g de óleo.L<sup>-1</sup> de água do mar. A unidade foi equipada com bombas para aeração da água

do experimento foi de 22 – 34°C e o pH da água variou de 8,0 ± 0,2.

## ANÁLISES

Nesta pesquisa foram realizadas análises geoquímicas do óleo degradado ao longo do experimento, com o objetivo de qualificar e quantificar as mudanças observadas na composição química do óleo submetido às intempéries, quando comparado ao óleo originalmente derramado.



**Figura 1:** Simulação do derrame na unidade de simulação.

e simulação de ondas (Figura 1). Foi mantido o volume de água presente na unidade de simulação, através da adição em partes iguais de água do mar fresca e água destilada a cada 3 dias ao longo do experimento, com o objetivo de garantir a presença da microflora marinha natural e ainda, com relação à adição de água destilada, manter a salinidade da água do mar, alterada devido ao processo de evaporação. A variação de temperatura ambiente medida no período da execução

Na coleta do óleo degradado ao longo do experimento foi utilizada a técnica de amostragem composta. Foram coletadas amostras de quatro locais diferentes da superfície da mancha de óleo sobrenadante. As amostras foram homogeneizadas e agrupadas formando uma única amostra composta. A quantidade de amostra coletada foi de aproximadamente 0,5 g. As amostras de óleo degradado foram coletadas nos

tempos: 0, 2, 4, 7, 14, 21 e 28 dias, e levadas para as determinações geoquímicas.

O monitoramento da degradação de *n*-alcanos e isoprenóides foi feito por cromatografia gasosa capilar acoplada a um detector por ionização em chama. O processo de degradação foi avaliado através da diminuição das concentrações de *n*-alcanos e isoprenóides (Wang e Fingas, 1997; Boehm *et al.* 1997; Barakat *et al.* 1999).

O equipamento usado foi um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard, modelo 6890 acoplado a um detector por ionização em chama (FID). O fluxo do gás de arraste, hélio, foi mantido a 2,2 mL.min<sup>-1</sup>, a coluna capilar usada foi a HP 5% fenilmetilsiloxano, (30 m X 0,32 mm X 0,25 μm). A temperatura do injetor foi mantida a 280°C, e do detector a 340°C, a temperatura inicial do forno foi de 40°C, com uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min, chegando a 320°C, sendo mantido nesta temperatura (isoterma) por 18 min. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 130 minutos.

Para a quantificação dos *n*-alcanos e isoprenóides, as amostras de óleo leve original e de óleo degradado foram pesadas a aproximadamente 50 mg, ao décimo de miligrama, e adicionado um volume pré-definido da solução do padrão cromatográfico *n*-tetracosano deuterado. Todo o conjunto foi evaporado em capela, a temperatura ambiente, e o volume completado a 1 mL, com diclorometano grau PA (pró análise), para posterior injeção no cromatógrafo.

O monitoramento da degradação de compostos policíclicos saturados e policíclicos aromáticos alquilados foi feito por cromatografia gasosa capilar acoplada a um espectrômetro de massas. As amostras de óleo, para serem analisadas, passaram inicialmente por um processo de separação por cromatografia líquida em coluna aberta, na qual foi utilizada como fase estacionária sílica gel e

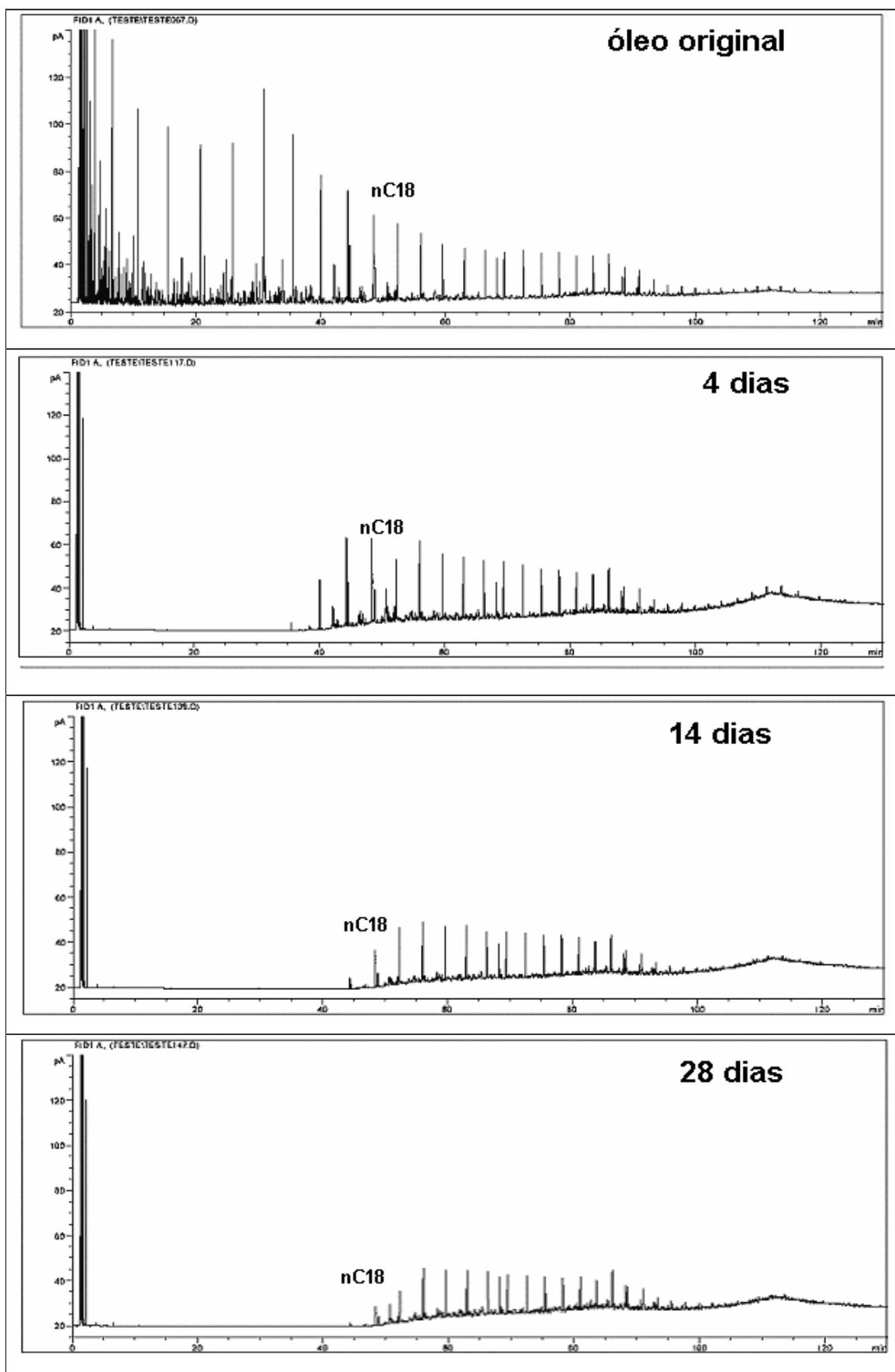
para retirada da fração de hidrocarbonetos saturados, 30 mL de hexano PA e para a fração de hidrocarbonetos aromáticos, 30 mL de diclorometano PA. Os solventes presentes nessas frações foram evaporados a temperatura ambiente e as frações concentradas foram então analisadas com o objetivo de se monitorar as prováveis alterações ocorridas nos compostos biomarcadores, do grupo dos triterpanos, e por policíclicos aromáticos alquilados (Hostettler e Kvenvolden, 1994; Roques *et al.* 1994; Wang e Fingas, 1995a e 1995b).

Para as análises foi usado um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard - modelo 6890 acoplado a um Espectrômetro de Massa Hewlett-Packard - modelo 5870 MSD. Coluna capilar HP-DB 5MS (30 m X 0,25 mm X 0,25 μm). Temperatura do injetor de 280°C, temperatura da interface a 280°C. A programação de temperatura usada no forno iniciou a 55°C, sendo mantida por 2 min. A seguir foi realizado um aquecimento de 55°C a 190°C, a uma taxa de 30°C/min, 190°C a 250°C (1,5°C/min) e por último, 250°C a 300°C (2,0°C/min). Para a detecção dos íons foi usado o método conhecido por monitoramento seletivo de íons (SIM).

Os íons monitorados ao longo do experimento foram:  $m/z = 191$  para os triterpanos e na fração de aromáticos, aqueles correspondentes às famílias dos isômeros dimetil naftalenos ( $m/z = 156$ ), trimetil naftalenos ( $m/z = 170$ ), metil fenantrenos ( $m/z = 192$ ) e metil dibenzotiofenos ( $m/z = 198$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do monitoramento geoquímico, expresso pelas análises cromatográficas das amostras do óleo leve original e do mesmo óleo degradado ao longo dos 28 dias do experimento, podem ser observados na Figura 2. A análise desses perfis cromatográficos mostrou que o intemperismo do óleo foi muito expressivo, resultando na



**Figura 2:** Cromatogramas do óleo original e das amostras de óleo degradado nos tempos 4, 14 e 28 dias após o derrame simulado.

eliminação completa dos alcanos que continham menos que 15 átomos de carbono, já nos primeiros quatro dias (96 horas) do derrame simulado. Estes resultados foram comparados àqueles obtidos nos estudos de Wang e Fingas (1995), realizados em laboratório, sobre os efeitos do intemperismo na composição química de um óleo leve. Neste trabalho os pesquisadores observaram que amostras de óleo, as quais sofreram um processo de evaporação forçada, em rota-evaporador a 80°C por 100 horas até a redução de 45% do seu peso, apresentaram um perfil cromatográfico que ainda continha *n*-alcanos com 13 e 14 átomos de carbono.

Outro estudo, envolvendo a análise geoquímica de amostras de óleo intemperizado, resultantes de um derrame real de óleo combustível no mar Mediterrâneo em Israel apresentou resultados muito semelhantes aos obtidos para o quarto dia de experimento, embora tenha sido necessário para isso, um tempo de exposição às intempéries de 21 dias (Ezra *et al*, 2000).

Com o objetivo de avaliar o percentual de *n*-alcanos e isoprenóides que foram evaporados ou sofreram outros processos de intemperismo, durante os 28 dias do derrame simulado em água do mar, foram Tabeladas as concentrações de cada um dos alcanos de *n*-C<sub>8</sub> a *n*-C<sub>35</sub>, presentes nas amostras de óleo coletadas da unidade de simulação e comparadas com aquela referente ao óleo original. Essa comparação pode ser observada na Tabela 1. Nota-se que a percentagem de perda dos alcanos por evaporação até o quarto dia do experimento foi de 66%. Após os 28 dias do derrame foi observado que o percentual de perda dos alcanos leves, por intemperismo, foi bastante elevado, chegando a 81% do total presente no óleo original.

As alterações na concentração dos isômeros dos compostos alquilados de naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos também foram avaliadas, através da análise da fração de aromáticos das amostras referentes aos tempos 0 e 28 dias. Na Figura

3 encontram-se os cromatogramas de massas referentes aos compostos policíclicos aromáticos alquilados identificados nas amostras coletadas logo após o derrame e no final do experimento, isto é, no vigésimo oitavo dia.

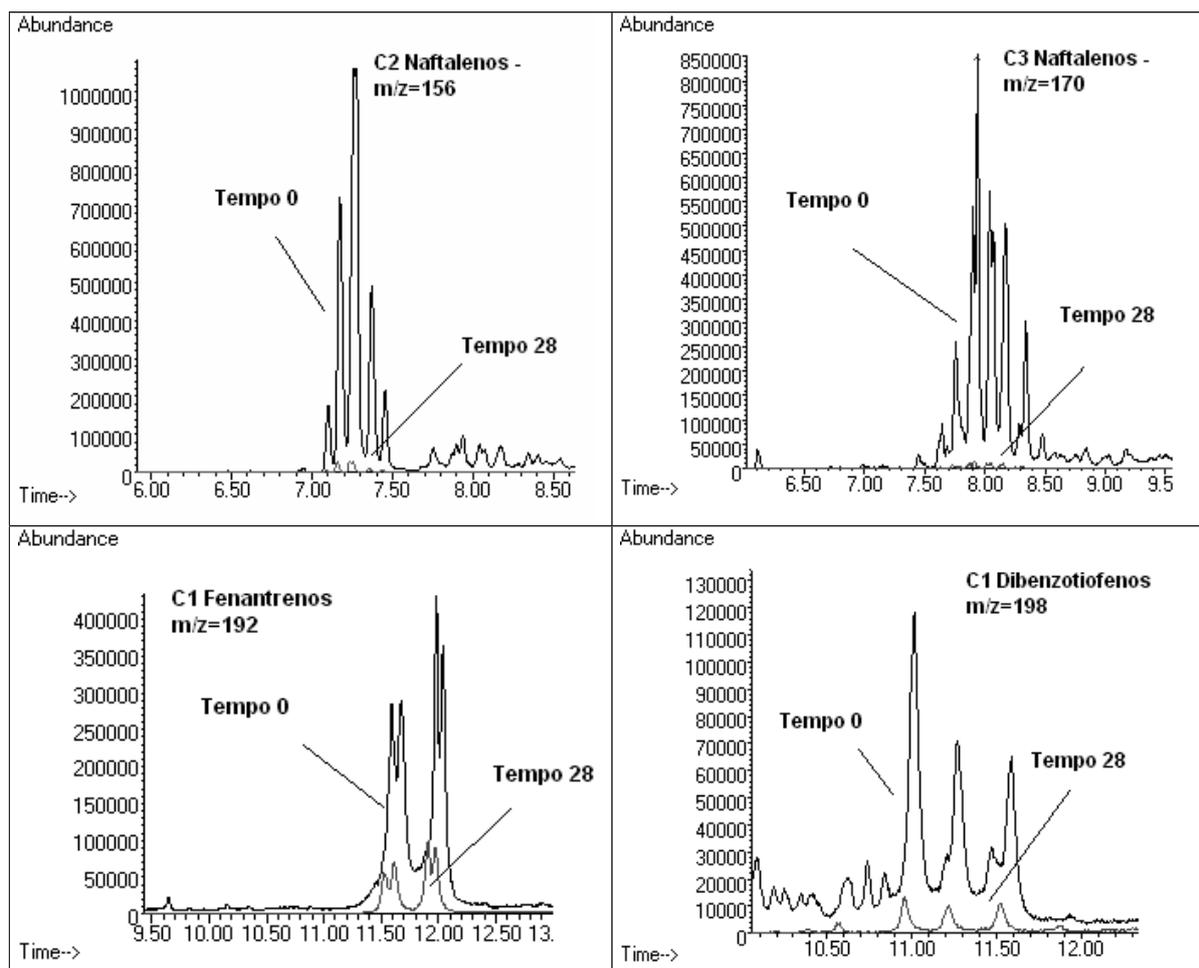
O resultado da avaliação dos cromatogramas de massas mostrou uma redução das abundâncias relativas de todos os grupos de compostos ao longo dos 28 dias. Esse efeito foi mais pronunciado, sobre aqueles compostos policíclicos aromáticos presentes em maior concentração no óleo, os dimetil e trimetil naftalenos, provavelmente devido à sua elevada volatilidade quando comparados aos outros compostos policíclicos aromáticos. Este comportamento também foi observado por outros pesquisadores (Hostettler e Kvenvolden, 1994; Boehm *et al*, 1997; Ezra *et al*, 2000).

A redução das abundâncias relativas dos fenantrenos e dibenzotiofenos metilados, ao final dos 28 dias do experimento, variou de aproximadamente 75% a 85%, respectivamente, quando comparadas àquelas observadas no óleo logo após o derrame. Estes resultados estão de acordo com os obtidos no estudo das mudanças geoquímicas observadas em amostras de óleo derramado pelo petroleiro *Exxon Valdez*, na baía de Prince William, Alaska, coletadas, entretanto, após três anos de ocorrido o acidente (Hostettler e Kvenvolden, 1994). Nos estudos em que foram conduzidas análises geoquímicas, em amostras de óleo derramado no mar Mediterrâneo, com o objetivo de avaliar o comportamento dos dibenzotiofenos metilados frente às intempéries, foi observada sua persistência no ambiente marinho por aproximadamente 42 dias após o derrame (Ezra *et al*, 2000).

Os compostos policíclicos saturados, aqui representados pelos triterpanos, não apresentaram diferenças tão significativas no perfil de distribuição quanto o que foi observado para os policíclicos aromáticos. Foi verificada uma redução aproximada de 40% sobre os valores de

**Tabela 1:** Concentração de *n*-alcanos e isoprenoides no óleo original e nas amostras de óleo degradado ao longo dos 28 dias do experimento.

<b>Alcanos</b>	<b>Original</b>	<b>2 dias</b>	<b>4 dias</b>	<b>7 dias</b>	<b>14 dias</b>	<b>21 dias</b>	<b>28 dias</b>
<b>n-C<sub>8</sub></b>	56,65	0	0	0	0	0	0
<b>n-C<sub>9</sub></b>	42,60	0	0	0	0	0	0
<b>n-C<sub>10</sub></b>	31,68	0	0	0	0	0	0
<b>n-C<sub>11</sub></b>	26,82	0	0	0	0	0	0
<b>n-C<sub>12</sub></b>	25,61	0	0	0	0	0	0
<b>n-C<sub>13</sub></b>	25,88	0	0	0	0	0	0
<b>n-C<sub>14</sub></b>	34,58	0	0	0	0	0	0
<b>n-C<sub>15</sub></b>	27,02	9,27	1,33	0	0	0	0
<b>n-C<sub>16</sub></b>	20,46	14,80	8,57	2,20	0	0	0
<b>n-C<sub>17</sub></b>	17,39	16,30	15,29	9,52	2,02	0	0
<b>Pristano</b>	8,95	7,81	7,46	4,31	0,86	0	0
<b>n-C<sub>18</sub></b>	13,10	12,98	12,16	11,40	6,89	4,22	2,28
<b>Fitano</b>	5,15	4,66	4,53	4,25	2,52	1,66	1,07
<b>n-C<sub>19</sub></b>	12,14	12,28	11,7	10,90	10,9	8,56	8,34
<b>n-C<sub>20</sub></b>	10,61	10,81	10,67	9,90	9,86	9,74	7,47
<b>n-C<sub>21</sub></b>	8,67	9,00	8,22	8,20	8,56	8,78	7,39
<b>n-C<sub>22</sub></b>	8,18	8,58	8,56	8,50	8,60	8,63	6,98
<b>n-C<sub>23</sub></b>	7,87	8,24	7,95	8,20	8,45	7,88	6,06
<b>n-C<sub>24</sub></b>	7,45	7,72	7,65	7,17	7,25	7,38	6,37
<b>n-C<sub>25</sub></b>	7,56	7,31	7,11	7,20	7,15	7,25	5,63
<b>n-C<sub>26</sub></b>	7,14	6,61	6,24	6,24	6,53	6,59	5,37
<b>n-C<sub>27</sub></b>	7,02	6,46	6,67	6,98	6,74	6,39	5,07
<b>n-C<sub>28</sub></b>	6,28	5,72	5,50	5,31	5,69	5,68	4,78
<b>n-C<sub>29</sub></b>	6,02	5,96	5,58	5,55	5,73	5,37	4,88
<b>n-C<sub>30</sub></b>	6,24	5,51	5,32	5,38	5,45	5,34	3,74
<b>n-C<sub>31</sub></b>	4,36	4,34	4,17	4,43	4,14	3,67	3,24
<b>n-C<sub>32</sub></b>	3,89	3,81	3,95	3,99	3,68	3,30	2,65
<b>n-C<sub>33</sub></b>	2,40	1,98	2,06	2,20	1,87	1,76	1,38
<b>n-C<sub>34</sub></b>	1,60	1,41	1,28	1,26	1,24	1,27	0,98
<b>n-C<sub>35</sub></b>	1,37	1,39	1,13	1,20	1,00	1,10	0,76
<b>Total (mg/g óleo)</b>	<b>444,69</b>	<b>172,95</b>	<b>153,15</b>	<b>134,29</b>	<b>115,04</b>	<b>104,57</b>	<b>84,44</b>
<b>Perda (%)</b>		<b>61</b>	<b>66</b>	<b>70</b>	<b>74</b>	<b>77</b>	<b>81</b>



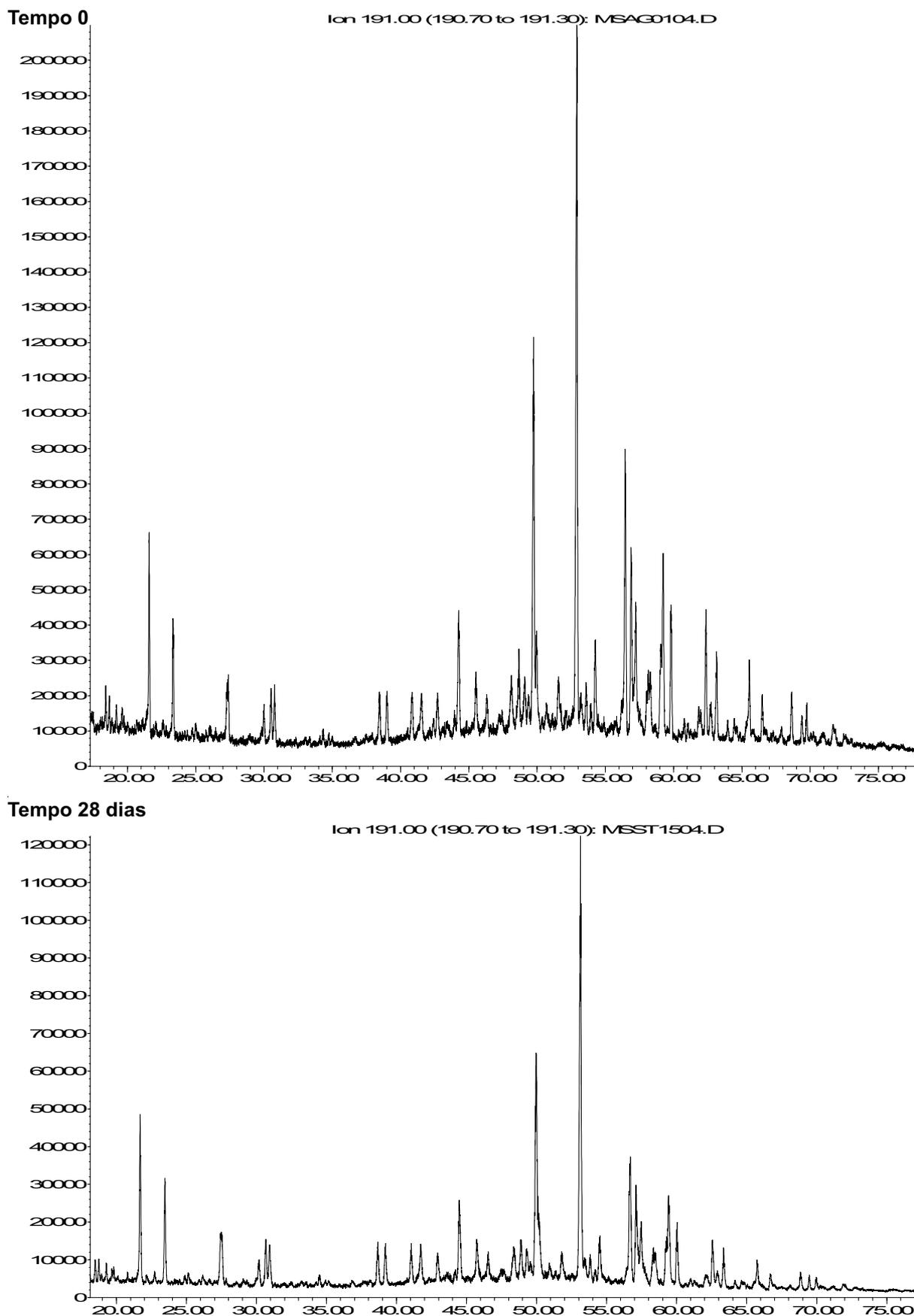
**Figura 3:** Comparação entre os cromatogramas de massas dos compostos policíclicos aromáticos alquilados, dimetil e trimetil naftalenos, metil fenantrenos e metil dibenzotiofenos, obtidos das amostras de óleo coletadas logo após o derrame (Tempo 0) e no final do experimento (Tempo 28).

abundância relativa de seus principais componentes, quando foram comparados os resultados obtidos para as amostras coletadas logo após o derrame simulado e ao completar o vigésimo oitavo dia do experimento (Figura 4). Esta pequena redução pode ser explicada pelo fato do experimento ter sido conduzido num curto espaço de tempo, levando-se em consideração a grande estabilidade química destes compostos frente aos processos intempéricos. Os resultados encontrados para os triterpanos corroboram com aqueles já observados por vários pesquisadores (Seifert e Maldowan, 1979; Hostettler e Kvenvolden, 1994; Wang e Fingas, 1998b; Ezra *et al*, 2000; Wang *et al*. 2001).

Embora tenha sido comprovada a forte ação dos processos intempéricos sobre o óleo derramado, observou-se que a mancha de óleo continuou recobrendo, quase que totalmente, a superfície da água na unidade de simulação após os 28 dias de monitoramento do experimento.

## CONCLUSÕES

O percentual de perda por intemperismo, principalmente por evaporação, dos alcanos normais e ramificados foi bastante expressivo e se concentrou logo após os primeiros dias do derrame. A perda variou de aproximadamente 66% após 4 dias, chegando a 80% no final de 28 dias do experimento.



**Figura 4:** Comparação entre os cromatogramas de massas dos compostos policíclicos saturados da família dos triterpanos ( $m/z=191$ ), obtidos das amostras de óleo coletadas logo após o derrame (Tempo 0) e no final do experimento (Tempo 28).

Nos compostos policíclicos aromáticos alquilados foi observada uma redução elevada das abundâncias relativas após 28 dias de monitoramento. Esse efeito foi mais pronunciado sobre os dimetil e trimetil naftalenos, aproximadamente 96% de redução, provavelmente devido à sua elevada volatilidade quando comparados aos outros compostos policíclicos aromáticos. Para os isômeros metilados dos fenantrenos e dibenzotiofenos foi observada uma redução média de 75% e 85%, respectivamente, em relação à concentração desse compostos no óleo original.

As alterações observadas na concentração dos compostos policíclicos saturados, da família dos triterpanos, foram as que apresentaram as menores reduções, com valores médios de 40% de perda, provavelmente em função do curto espaço de tempo do experimento e à grande

estabilidade destes compostos frente aos processos intempéricos.

Os elevados percentuais de perda de diferentes componentes do petróleo, observados neste experimento realizado em mesocosmo, comprovaram a necessidade de se estabelecer novos parâmetros relacionados às possíveis alterações geoquímicas sofridas por um óleo quando derramado no mar, levando-se em consideração as condições ambientais típicas da costa brasileira.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobrás, pela realização das análises por cromatografia gasosa capilar (GC/FID), ao Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo LENEP/UENF. E ao suporte financeiro concedido pela FINEP/MCT através do projeto n° 6499037400.

### BIBLIOGRAFIA

- BARAKAT, A.O., MOSTAFA, A.R., RULLKÖTTER, J., HEGAZI, A.R. (1999) Application of a multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.*, 38: 535-544
- BOEHM, P.D., DOUGLAS, G.S., BURNS, W.A., MANKIEWICZ, P.J., PAGE, D.S., BENCE, A.E. (1997) Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the *Exxon Valdez* oil spill. *Mar. Pollut. Bull.*, 34:599-613
- BRAGG, J. R., OWENS, E. H. (1994) Clay-oil flocculation as a natural cleansing process following oil spills: Part 1 – Studies of shoreline sediments and residues from past spills. *In: Proc. 17<sup>th</sup> Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar, Canada*, 1: 1-23
- CADERNOS PETROBRAS – Bacia de Campos (2002) Agosto/ número 2:4-17.
- EZRA, S., FEINSTEIN, S., PELLY, I., BAUMAN, D., MILOSLAVSKY, I. (2000) Weathering of fuel oil spill on the east Mediterranean coast, Ashdod, Israel. *Organic Geochem.*, 31: 1733-1741.
- FINGAS, M.F. (1998) The chemistry and physics of oil behaviour at sea: Weathering and incorporation into spill models. *Australian U.N. Workshop*, 22p.
- FINGAS, M.F., FIELDHOUSE, B., MULLIN, J. (1998) Studies of water-in-oil emulsions: Stability and oil properties. *In: Proc. 21<sup>th</sup> Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar 1*: 1-25.
- FLOODGATE, G. (1984) The fate of petroleum in marine ecosystems. *In R.M. Atlas (Ed.) Petroleum Microbiology*, Macmillan Publishing Co: 355-398
- GARRETT, R.M., PICKERING, I.J., HAITH, C.E., PRINCE, R.C. (1998) Photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in crude oils. *In: Proc. 21<sup>th</sup> Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar*, 1: 99-114

- GOODWIN, N. S., PARK, P. J. D., RAWLINSON, T (1983) Crude oil biodegradation, *In*: M. Bjoroy *et al.* (Ed.) *Advances in Org. Geochemistry*. Wiley and Sons, p: 650-658
- HOSTETTLER, F.D., KVENVOLDEN, K.A. (1994) Geochemical changes in crude oil spilled from the *Exxon Valdez* supertanker into Prince William Sound, Alaska. *Org. Geochem.*, 21: 927-936.
- LEAHY, JOSEPH G, COLWELL, R.R. (1990) Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiol. Rev.*, 54: 305 – 315
- OWENS, E. H., BRAGG, J. R., HUMPHREY, B. (1994) Clay-oil flocculation as a natural cleansing process following oil spills: Part 2 – Implications of study results in understanding past spills and for future response decisions. *In*: Proc. 17<sup>th</sup> Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar, Canada, 1: 25-37
- ROQUES, D.E., OVERTON, E.B., HENRY, C.B. (1994) Using gas chromatography/mass spectroscopy fingerprint analyses to document process and progress of oil degradation, *J. Environ. Qual.* 23: 851-855
- ROWLAND, S.J., ALEXANDER, R., KAGI, R.I., JONES, D.M., DOUGLAS, A.G (1986) Microbial degradation of aromatic components of crude oils: A comparison of laboratory and field observations. *Org. Geochem.* 9: 153-161
- SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M. (1979) The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 111-126
- WANG, Z., FINGAS, M. (1995a) Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 712: 321-343
- WANG, Z., FINGAS, M. (1995b) Study of the effects of weathering on the chemical composition of a light crude oil using GC/MS and GC/FID. *J. Microcolumn Separations* 7: 617-639
- WANG, Z., FINGAS, M. (1997) Review: Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 774: 51-78
- WANG, Z., FINGAS, M. (1998a) BTEX Quantitation in oils by GC/MS. *In*: R.A. Meyers (Ed.). *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. Canada, p: 829-852.
- WANG, Z., FINGAS, M. (1998b) Using biomarker compounds to track the source of spilled oil and to monitor the oil weathering process. *LC-GC Asia Pacific* 1: 43-50
- WANG, Z., FINGAS, M., LANDRIAULT, M., SIGOUIN, L., XU, N. (1995) Identification of alkybenzenes and direct determination of BTEX and (BTEX + C<sub>3</sub>-Benzenes) in oils by GC/MS. *Anal. Chem.* 67: 3491-3500
- WANG, Z., FINGAS, M., OWENS, E.H., SIGOUIN, L., BROWN, C. (2001) Long-term fate and persistence of the spilled Metula oil in a marine salt marsh environment. *J. Chromatogr. A*, 926: 275-290

(Footnotes)

<sup>1</sup>To whom the correspondence should be sent: eliane@lenep.uenf.br.