

UNIVERSIDADE NOVE DE JULHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCEDIMENTO PARA RASTREAMENTO
DE FONTES PETROLÍFERAS DE CONTAMINAÇÃO MARINHA**

ADRIANA DUARTE ALVES

SÃO PAULO – SP

2013

ADRIANA DUARTE ALVES

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCEDIMENTO PARA RASTREAMENTO
DE FONTES PETROLÍFERAS DE CONTAMINAÇÃO MARINHA**

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Engenharia de Produção
como requisito para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia de Produção.

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Curvelo Santana

Co-orientador: Prof. Dra. Roseli Fernandes Gennari

**SÃO PAULO – SP
2013**

*Dedico este trabalho a Deus, aos meus Pais, João e Amélia,
a minha irmã Juliana,
e ao meu namorado Daniel.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, que esteve presente em todos os momentos e por ter me dado força.

Ao meu orientador Profº Dr. José Carlos Curvelo Santana, por ter me recebido como orientanda e me dado orientação para o término do trabalho e ao Profº Dr. Thiago Michel de Brito Farias, pela orientação.

À Profª Roseli Fernandes Gennari pela orientação e cessão das amostras.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção da Universidade Nove de Julho pela possibilidade de realização desse trabalho.

À FAPESP pela cessão do espectro de FTIR derivado do projeto de auxílio à pesquisa, processo n° 2011/50319-8.

Aos docentes da Pós-graduação em Engenharia de Produção pela contribuição para a realização dessa pesquisa.

À minha irmã Juliana pelo apoio.

À minha mãe Amélia e meu pai João pela ajuda, incentivo e amor.

Ao meu namorado pelo incentivo, companheirismo, amor carinho e compreensão.

Agradeço também a Neusa, Nivaldo meus sogros, minhas cunhadas Alessandra e Bárbara pelo apoio e amor.

A todos, que direta ou indiretamente participaram na realização desse trabalho!

RESUMO

Esse estudo visa à utilização do método de fingerprinting, onde foi realizado a caracterização do petróleo bruto através do método de espectroscopia do infravermelho e a técnica estatística quimiométrica ANOVA (Análise de Variância). Dada a ausência de trabalhos sobre o tema em estudo, essa pesquisa teve como objetivo desenvolver um procedimento para o rastreamento das fontes de contaminação da água do mar por vazamento de petróleo através da técnica FTIR. Visto que os problemas relacionados aos acidentes com petróleo e a segurança do meio ambiente são alguns dos grandes desafios da indústria petrolífera, ainda com vários meios de previni-los, há uma grande preocupação caso ocorra algum acidente. Através dos resultados obtidos pelo procedimento proposto, poderá ser montado futuramente com uma quantidade maior de amostras, um banco de dados para uma futura utilização dos mesmos em caso de algum tipo de acidente envolvendo petróleo. Através de uma pequena amostra recolhida no local do derramamento, os dados serão comparados com os dados já existentes que poderão ser identificadas as fontes que causaram o acidente. Como metodologia foram utilizadas amostras de Petróleo de 10 plataformas da Bacia de Campos, Rio de Janeiro, e o equipamento utilizado está localizado no laboratório da UNINOVE. Como resultado, os gráficos concluíram de modo satisfatório, e através do comprimento de onda obtido de cada amostra poderá ser comparado com o comprimento de onda da amostra derramada e assim poderá ser identificado se a amostra provém do mesmo poço e plataforma para que sejam tomadas as devidas providências, minimizando assim o impacto ambiental.

Palavras-chave: Controle da qualidade, *Fingerprinting*; FTIR; Petróleo; contaminação do meio ambiente.

ABSTRACT

This study aims to use the fingerprinting method, which was accomplished to characterize crude oil by the method of infrared spectroscopy and chemometric statistical technique ANOVA (Analysis of Variance). Given the lack of studies on the subject study, this research aimed to develop a procedure for tracking the sources of contamination of sea water by oil spill by FTIR technique. As the problems related to accidents involving oil and environmental security are some of the major challenges of the oil industry, even with various ways how to prevent them, there is great concern in the event of an accident. The results obtained by the proposed procedure may be created in the future with a larger amount of samples, a database in the event of an accident involving some kind of oil. Through a small sample collected at the site of the spill, the data will be compared with existing data which may be identified sources that caused the accident. The methodology were used samples from 10 oil platforms of the Campos Basin, Rio de Janeiro, and equipment used in the laboratory is located UNINOVE. As a result, the graphics concluded satisfactorily and using the wavelength of each sample obtained may be compared with the wavelength of spilled sample and thus may be identified if the sample comes from the same well and the platform are taken to appropriate action, thus minimizing environmental impact..

Keywords: Quality control, Fingerprinting; FTIR; Oil; environmental contamination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de análise de amostra de petróleo utilizando FTIR	18
Figura 2: Espectro de FTIR da amostra procedente BP 53.	32
Figura 3: Espectro de FTIR da amostra procedente Blend P57.	32
Figura 4: Espectro de FTIR da amostra procedente FP Niterói	33
Figura 5: Espectro de FTIR da amostra Mistura de Poços P Niterói.	33
Figura 6: Espectro de FTIR da amostra P 19 Mistura de poços.....	34
Figura 7: Espectro de FTIR da amostra P 19 Mistura de Poços.....	34
Figura 8: Espectro de FTIR da amostra P 19 P53.	35
Figura 9: Espectro de FTIR da amostra Pumpo P24.	35
Figura 10: Espectro de FTIR da amostra Pumpo P37.	36
Figura 11: Espectro de FTIR da amostra Pumpo P56.	36
Figura 12: Gráfico de Pareto com componentes encontrados nas amostras de petróleo	39
Figura 13: Procedimento para rastreamento da fonte contaminadora de petróleo.	43
Figura 14: Mapa das plataformas de petróleo da Bacia de Campos.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Componentes obtidos através de análises de óleos de reservatórios de uma forma geral.....	10
Tabela 2: Componentes obtidos através de análises de óleos de reservatórios de uma forma geral.....	27
Tabela 3: Amostras de petróleo e seus comprimentos de onda e componentes encontrados.....	37
Tabela 4: Dados do petróleo para Diagrama de Pareto	38
Tabela 5: Teste ANOVA - Dados das amostras de petróleo e seus respectivos comprimentos de onda.....	41
Tabela 6: Resultado do teste ANOVA para verificação da hipótese.....	41

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Procedências das amostras de petróleo	25
---	----

LISTA DE SIGLAS

PGT – Petroleum Geoscience Technology

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

UV/VIS – Espectroscopia no Ultravioleta Visível

NIR – Espectroscopia no Infravermelho Próximo

CG – Cromatografia Gasosa

TPH – Total Petroleum Hydrocarbon

CEPA – Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada

AIE – Agência Internacional de Energia

BOE/D – Barrels of Oil Equivalent Per Day

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível

CDAs – Centro de Defesa Ambiental

RTM – Real Time Modeling

FTIR – Espectroscopia por Transformada de Fourier

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S.A.

ANOVA – Análise de Variância

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE QUADROS	ix
LISTA DE SIGLAS	x
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.2. OBJETIVOS	4
1.3. Objetivo Geral.....	4
1.4. Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO II.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. Petróleo - definição	7
2. 1.1. Poços de petróleo	7
2.1.2. A importância do petróleo no Mundo e no Brasil	10
2.1.3. Problemas ambientais causados pela indústria petrolífera.....	11
2.1.4. Possíveis soluções para monitoramento de acidentes com petróleo.....	12
2.2. Aplicação de técnicas no controle de qualidade do petróleo	13
2.3. Refino do petróleo.....	16
2.3.1. Caracterização do Petróleo	16
2.4. Espectroscopia na região do infravermelho.....	17
2.5. FTIR.....	18
2.6. <i>Fingerprinting</i>	21
2.7. Métodos de Análise Multivariada.....	21
CAPÍTULO III	23
3. METODOLOGIA.....	24
3.2. Técnicas de coleta de dados.....	24

3.3. Métodos de pesquisa	24
3.4. Caracterização das amostras	25
3.6. Protocolo para o rastreamento de amostras	29
CAPÍTULO IV	30
RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. Proposta para banco de dados para identificação das amostras	31
4.2. Procedimento para a caracterização química	42
CAPÍTULO V	47
5. CONCLUSÃO	48
5.1. Sugestões de trabalhos futuros	49
CAPÍTULO VI	50
6. REFERÊNCIAS BILIOGRÁFICAS	51
ANEXOS	58
ANEXO A: Artigos Submetidos para Revistas Científicas	58
ANEXO B: Colaboração na orientação de iniciações científicas	60

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a extração de petróleo é concentrada em poços em alto mar, sendo necessário o transporte via emissários submarinos ou navios petroleiros. Este tipo de transporte está sujeito a vazamentos ou derramamento de petróleo.

O petróleo faz parte do maior segmento industrial da economia mundial e atua em mais de 60 empresas sendo a metade brasileira, representando 10% do PIB (Produto Interno Bruto) brasileiro e é responsável por mais de 40% da oferta de energia do mundo, não existindo substituto para ele. A China utiliza atualmente 14% do consumo mundial de energia sendo 10% do consumo de petróleo e 28% de carvão (SANSONE, 2010).

Segundo Andrade Neto (2010), a Petrobrás, uma empresa de energia reconhecida mundialmente foi estruturada para o desenvolvimento de um setor considerado a espinha dorsal da indústria brasileira através de inúmeras atividades como exploração e produção, comercialização, transporte de óleo e gás, distribuição e derivados, dentre outras.

Para PETROBRÁS (2013), além da produção em terras, as maiores reservas de petróleo estão localizadas em águas profundas e ultra profundas, sempre trabalhando visando a sustentabilidade, protegendo o meio ambiente em todas as etapas que envolvem todo o processo de exploração e produção.

Contudo, a extração e o transporte do petróleo em alto mar têm causado diversos acidentes ambientais, tais como os provocados por: Chevron, Exxon Valdez, Petrobrás, British Petroleum, que geram grandes impactos aos ecossistemas marinho e terrestres.

Para Nascimento *et al.* (2012), o processo de perfuração de poços é considerado essencial para o sucesso de toda a cadeia de operações dentro da indústria de petróleo. Para que a perfuração finalize como esperado alguns fatores influenciam essa operação, como as características físico-químicas do fluido de perfuração.

Segundo Gruber *et al.* (2012), o petróleo, fonte de energia e matéria prima para diversos produtos, é composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos que contém carbono e hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre.

Os hidrocarbonetos estão presentes no meio ambiente e consistem de um complexo de misturas de compostos derivados de várias fontes e podem ser liberados para o ambiente através de uma série de vias, tais como derrames de petróleo e escoamento natural (fontes petrogênica), e através da combustão incompleta de combustíveis fósseis (fontes pirogênicas). Outras contribuições são hidrocarbonetos provenientes da combustão de biomassa; biossíntese e transformação digenética precoce de hidrocarbonetos não naturais (GALLOTTA *et al.*, 2012, LEAL *et al.*, 2012).

De acordo com Santos (2012), o petróleo é um produto altamente poluidor que ocasiona diversos problemas ambientais decorrentes da exploração de onde surgem os impactos causados pela perfuração devido ao alto poder poluidor do óleo. A instalação de plataformas *offshore* gera muitos problemas ambientais, tais como: riscos de acidentes e derramamentos de óleo; vazamentos; poluição do ar, impactos na colocação de dutos; extinção de espécies; dentre outros.

Ainda para Santos (2012), os riscos de um acidente ou um desastre ambiental podem ocorrer desde o inicio do processo de produção do petróleo com a sua perfuração ate o seu refino, como por exemplo, riscos de vazamentos provenientes de rompimento de cascos durante operações de carga e descarga.

Os acidentes já ocorridos em relação à vazamentos e/ou derramamentos de petróleo tanto fora e dentro do Brasil não são recentes. Os impactos ambientais são considerados de grandes proporções, pois além de causar a destruição da vida marinha atinge também a vida humana já provocou mortes de várias pessoas.

Alguns acidentes já foram considerados os mais prejudiciais, como em 1989 que a Exxon Valdez despejou 40 milhões de litros de óleo em uma área de vida selvagem no Alasca, causada devido ao encalhe do navio de transporte marítimo de petróleo (SERPA, 2002).

O mais recente vazamento ocorrido no Brasil em fevereiro de 2012 na Bacia de Campos explorada pela petroleira Chevron, que despejou cerca de 70 litros de óleo no mar (DUARTE *et al.*, 2012).

Visto os problemas relacionados aos acidentes com petróleo, a segurança do meio ambiente é um dos grandes desafios da indústria petrolífera, envolvendo todas as fases de produção e armazenamento. As empresas petrolíferas estão cientes de possíveis acidentes que envolvem o petróleo e assim tomam as devidas atitudes de prevenção de acidentes desse tipo.

Com a base de dados já preparada haverá rapidez para que sejam realizados os reparos aos danos o mais rápido possível já sendo acionada a empresa responsável pelo acidente assim que forem realizadas as análises através do método de fingerprint proposto.

Por essas razões será levado em consideração o tempo de realização das análises de identificação do petróleo para que no caso de ocorrer os prováveis acidentes esse tempo seja relativamente pequeno para que os impactos não sejam tão graves.

Não foram encontrados muitos artigos referentes ao tema em estudo, há uma grande escassez de dados para complementar o trabalho atual utilizando a técnica FTIR para a realização do banco de dados.

Mesmo com essa ausência de dados, o trabalho apresentou alguns autores que utilizaram a técnica, mas com outros objetivos como proposta, tais como o uso do FTIR para identificação e caracterização de amostras de petróleo, artigos que visaram melhorias de metodologia e troca de processos menos efetivos e rápidos como a técnica proposta nesse trabalho sugere.

1.2. OBJETIVOS

1.3. Objetivo Geral

Desenvolver um procedimento para o rastreamento das fontes de contaminação da água do mar por vazamento de petróleo através da técnica FTIR.

1.4. Objetivos Específicos

- Obter amostras de diversos poços de petróleo;
- Obter espectro vibracional de cada amostra de petróleo;
- Desenvolver passo-a-passos a rastreabilidade do petróleo;
- Propor a criação de um banco de dados a partir de amostras de petróleo da bacia de Campos.

A fim de atingir esses objetivos, essa dissertação está estruturada em cinco capítulos com o seguinte conteúdo:

- O capítulo 1 apresenta a introdução do trabalho, apresentando justificativas, objetivos e estrutura.
- O capítulo 2 é uma revisão bibliográfica sobre o Petróleo, Espectroscopia e Caracterização do Petróleo e Aplicações de técnicas no Controle de Qualidade do Petróleo.
- O capítulo 3 detalha o método de pesquisa, apresentando o protocolo para o rastreamento de amostras, técnica de análise das amostras, caracterização das amostras e fontes e Bases Bibliográficas.
- O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos das análises realizadas com as amostras de petróleo da Bacia de Campos, bem como a proposta do procedimento para o rastreamento.
- O capítulo 5 traz as considerações finais da pesquisa realizada e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Petróleo - definição

De acordo com Craig *et al.* (2012) e Khanmohammadi *et al* (2012), petróleo bruto é o termo para o óleo não processado, é a matéria prima para a produção de combustíveis dervidos do petróleo que são produzidos por meio de conversão física e química em uma refinaria, no estado líquido é uma substância viscosa, inflamável com odor característico, cuja cor varia segundo a origem, oscilando do negro ao âmbar. É encontrado no subsolo, em profundidades variáveis.

2. 1.1. Poços de petróleo

Segundo CEPA (2012), existem teorias diferentes sobre a origem do petróleo, uma delas é a de origem inorgânica, defendida por Dmitri I. Mendeleiev, Marcellin Berthelot e Henri Moissan, e outra de origem orgânica, que envolve a participação animal e vegetal. De acordo com a teoria orgânica, sua origem provém de restos de vida aquática animal depositado no fundo de oceanos primitivos e cobertos por sedimentos, onde o tempo e a pressão desse sedimento sobre esse material depositado no fundo do mar foram transformados em massas homogêneas. Os microrganismos marinhos, na ausência de oxigênio, se transformaram, ao longo de milhões de anos, nos constituintes do petróleo.

Para Lima *et. al* (2012) e Branco (2013), a hipótese mais aceita e divulgada por cientistas e estudiosos é a da formação a partir de matéria orgânica: substâncias provenientes da superfície da terra, que são os restos de animais e vegetais. Já a outra hipótese, a da origem inorgânica do petróleo defende uma formação não biológica, onde há a presença do metano no interior da terra.

Para CEPA (2012) segundo a primeira teoria, o petróleo, a partir de carburetos (como o alumínio e o cálcio), decompostos através de hidrólise deu origem a hidrocarbonetos como metanos, alcenos, e outros, onde sob pressão, sofreram

polimerização (onde uma molécula se une a outra para formar uma nova molécula) e a condensação com o intuito de dar origem ao petróleo.

Para obter a localidade onde devem ser perfurados poços para a exploração do petróleo CEPA (2012) confirma que há um estudo realizado por geólogos e geofísicos e somente após diversos testes e estudos é decidida a perfuração, dando origem as bacias sedimentares, regiões que apresentam depressões na superfície onde são formações geológicas sedimentares onde o petróleo é encontrado.

Para CEPA (2012) e Branco (2013), confirmada a existência de uma área com um volume comercialmente viável de óleo, são perfurados os poços de desenvolvimento onde o campo é colocado em produção. Nessa fase é utilizada a lama de perfuração que impede que a água subterrânea e o gás ou petróleo encontrados deixem as rochas em que estão e cheguem, à superfície durante a fase de perfuração.

Segundo PGT (2012), a formação de uma acumulação de petróleo em uma bacia sedimentar requer a associação de uma série de fatores:

- A existência de rochas ricas em matéria orgânica, denominadas de rochas geradoras;
- As rochas geradoras devem ser submetidas às condições adequadas (tempo e temperatura) para a geração do petróleo;
- A existência de uma rocha com porosidade e permeabilidade necessárias à acumulação e produção do petróleo, denominada de rochas reservatório;
- A presença de condições favoráveis à migração do petróleo da rocha geradora até a rocha reservatório;
- A existência de uma rocha impermeável que retenha o petróleo, denominada de rocha selante ou capeadora; e um arranjo geométrico das rochas reservatório e selante que favoreça a acumulação de um volume significativo de petróleo.

Segundo Branco (2013), na rocha reservatório, é comum haver água salgada, acima dela o petróleo e acima do petróleo, gás natural. Ao encontrar o petróleo são perfurados outros poços para definir os limites da jazida e avaliar o volume das reservas.

Ainda para Branco (2013), na fase de perfuração, é utilizado lama de perfuração que impede que a água subterrânea e o gás ou petróleo eventualmente encontrados

deixem as rochas em que estão e cheguem, à superfície durante a fase de perfuração. Após essa fase o poço recebe um revestimento de cimento em toda a sua extensão, para evitar a saída de fluidos das rochas quando for realizada a remoção da lama de sondagem. Caso o petróleo suba até à superfície devido a sua pressão, é instalado na boca do poço um equipamento chamado árvore de natal; caso não houver pressão suficiente é instalado o cavalo de pau, equipamento que vai bombear o petróleo até à superfície.

As bacias sedimentares, regiões que apresentam depressões na superfície, são formações geológicas sedimentares de considerável espessura onde o petróleo é encontrado. Tudo isso é estudado por geólogos e geofísicos, para obter a localidade onde devem ser perfurados poços para a exploração do petróleo. Somente após diversos testes e estudos é decidida a perfuração, dando origem ao poço pioneiro (BRANCO, 2013).

Para Nascimento *et al.* (2012), o processo de perfuração de poços é considerado um dos mais complexos e essenciais para o sucesso de toda a cadeia de operações dentro da indústria de petróleo, pois o poço serve como ligação entre a superfície e o reservatório. Para que a perfuração finalize como esperado alguns fatores influenciam essa operação, como as características físico-químicas do fluido de perfuração utilizado durante a operação, pois em casos de acidente, esse fluido não contamine o meio ambiente.

A estrutura química complexa de óleo bruto contendo hidrocarbonetos e heteroátomo de produtos químicos orgânicos com pesos moleculares é importante para controlar as características do petróleo bruto, a tecnologia de processo e produto à base de petróleo e para atingir uma grande variedade de objetivos, sendo esse o principal para assegurar a qualidade dos produtos como, por exemplo, reduzindo as quantidades de poluentes liberados por eles (KHANMOHAMMADI *et al.*, 2012).

Os óleos são obtidos de diferentes reservatórios de petróleo e possuem características diferentes. Entretanto, todos produzem análises elementares semelhantes à apresentada na Tabela 1 (LOPES e FASCIO , 2004).

Tabela 1: Componentes obtidos através de análises de óleos de reservatórios de uma forma geral. Fonte: LOPES e FASCIO (2004)

Elemento	Concentração (% massa)
Hidrogênio	11-14
Carbono	83-87
Enxofre	0,06-8
Nitrogênio	0,11-1,7
Oxigênio	0,1-2
Metais	Até 0,3

De acordo com a definição de Gruber (2012), o petróleo é constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos que contém carbono e hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre que dificultam as etapas de extração, isolamento e caracterização dos compostos.

Os hidrocarbonetos estão presentes no meio ambiente e consistem de um complexo de misturas de compostos derivados de várias fontes e podem ser liberados para o ambiente através de uma série de vias, tais como derrames de petróleo e escoamento natural (fontes petrogênica), e através da combustão incompleta de combustíveis fósseis (fontes pirogênicas). Outras contribuições são hidrocarbonetos provenientes da combustão de biomassa; biossíntese e transformação digenética precoce de hidrocarbonetos não naturais (GALLOTTAA *et al.*, 2012; LEAL *et al.*, 2012).

2.1.2. A importância do petróleo no Mundo e no Brasil

De acordo com Barros (2013), a Agência Internacional de Energia (AIE) divulgou sua revisão semestral do mercado de petróleo para os próximos anos, mostrando que a demanda mundial de petróleo continuará crescendo, atingindo 96,7 milhões de barris/dia em 2018, um crescimento de 7,7% em relação a 2012.

Segundo Barros (2013) a produção de petróleo da Colômbia atingiu uma média de 1,006 milhão de barris por dia em abril, colocando-a em terceiro lugar dos maiores

produtores de petróleo da América do Sul, sendo o Brasil o maior produtor seguido pela Venezuela, já no Brasil, o aumento da produção no pré-sal alavancou o Estado de São Paulo à terceira posição do ranking dos maiores produtores de óleo e gás do Brasil, atrás de Amazonas e Bahia, a produção paulista saltou em abril e atingiu 118,3 mil barris de óleo equivalente por dia boe/d (*Barrels Of Oil Equivalent Per Day*).

Afirma Magnabosco (2013), que a produção no Amazonas se manteve em cerca de 100 mil boe/d e a da Bahia foi de 75,8 mil boe/d em abril. Os números constam em relatório de produção divulgado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A produção total de óleo e gás do Rio de Janeiro alcançou 1,5 milhão de barris de óleo equivalente por dia em abril. No Espírito Santo, ficou em 372,9 mil boe/d..

2.1.3. Problemas ambientais causados pela indústria petrolífera

Santos *et al.* (2012), apontam que a maior causa de vazamentos em operações norte-americanas nos últimos cinco anos ocorreram quando há intervenção externa de terceiros, seja de forma desautorizada (furto de combustível, por exemplo), ou autorizada no caso de escavações em que não se conhece a posição do duto); e corrosão, interna ou externa ao duto.

Craig *et al.* (2012) afirmam que a maior parte do óleo que chega aos oceanos é proveniente de eventos como descargas de navios, poluição atmosférica e óleo lubrificante descartado em águas pluviais estima-se que entre 1970 a 2005 cerca de 5.700.000 toneladas do óleo foram lançadas ao mar. O número de acidentes e o volume de óleo derramado têm diminuído, ao longo dos últimos quarenta e cinco anos.

Franco *et al.* (2010), revelam que a atividade industrial petroquímica podem ocorrer desde a etapa de exploração, passando pela geração de resíduos (sólidos e líquidos) e emissões atmosféricas durante o processo de refino, até os eventuais vazamentos acidentais ocorridos em terra ou em mar e pode oferecer riscos de acidentes e contaminações sendo responsável por grandes despejos de poluentes orgânicos e inorgânicos no ambiente. Dentre os elementos inorgânicos pode se destacar o vanádio, arsênio, níquel, dentre outros que possuem característica de persistência no ambiente.

Colombaroli (2009) aponta que devido aos desgastes de materiais de tubulações por onde passa o petróleo serem antigas podem ocasionar possíveis problemas como erosão e colapso do local onde estão localizados e danos à tubulação, resultando também em vazamentos de óleos tornando o transporte de petróleo fonte de graves impactos ambientais.

Para Duarte *et al.* (2012), os petroleiros tem tarefas executadas consideradas perigosas pois as rochas são perfuradas em regiões ultra profundas, onde é necessário enfrentar pressões muito altas e manipular volumes gigantescos de gás. Devido à periculosidade da extração e manipulação do petróleo, ocorreram vários acidentes de trabalho, como por exemplo, o acidente da plataforma Bacia de Campos, no Estado do Rio de Janeiro em 1997.

Craig *et al.* (2012) revela que a poluição dos mares e das zonas costeiras originadas por acidentes com o transporte de petróleo bruto, contribui, anualmente em 10% para a poluição global dos oceanos. Todos os anos, 600.000 toneladas de petróleo bruto são derramadas em acidentes ou descargas ilegais, com graves consequências econômicas e ambientais.

Segundo MMA (2007) o artigo 5º da norma CONAMA permite o aumento significativo de óleo resultante da exploração das plataformas marítimas de petróleo e gás natural descartados no mar. A tolerância da contaminação por esses dejetos químicos que as plataformas devem obedecer é uma média mensal de 29mg/l. O valor máximo diário de liberação dessas substâncias pode chegar a 42 mg/l, desde que a média mensal seja cumprida.

2.1.4. Possíveis soluções para monitoramento de acidentes com petróleo

Segundo Leal e Moura (2012) no início da década de 1950, não havia tecnologia para tratamento e reaproveitamento de borras oleosas geradas pela indústria do petróleo e seu destino eram lagoas ou diques. Em alguns casos, a borra era descartada em valas ou colocadas em tambores e enterrado, sem nenhum preparo da área, e consequentemente aumentava os riscos ambientais.

Nos dias atuais, na área petrolífera, sistemas de monitoramento utilizando dispositivos móveis vêm sendo empregados para otimização de processos, monitoramento de dados, geração de relatórios, geração de alertas e identificação de

falhas em tempo real nas plataformas petrolíferas. Contudo, ainda são poucos os sistemas que identificam problemas em tempo real, já que a maioria não emprega técnicas de sistemas de tempo real (COSTA *et al.*, 2012).

2.2. Aplicação de técnicas no controle de qualidade do petróleo

Para verificar a presença de petróleo em amostras, existem diversas técnicas, como nos trabalhos dos seguintes autores:

Um trabalho realizado por Chung *et al.* (1999) mostrou que as análises de identificação de petróleo em produtos realizadas através da espectroscopia Near Infrared (NIR) obteve sucesso pois seus resultados mostraram que cada produto foi identificado com precisão superior a 95% levando menos de um minuto para a realização das leituras e sem necessidade de altos investimentos.

Castro (2006) realizou um estudo em que foram feitas análises de espectroscopia FTIR e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), em amostras de resíduos de petróleo de diferentes refinarias com o intuito desses resíduos poderem ser utilizados com matéria prima após as análises. Os resultados mostraram que correlações entre as duas técnicas sugerem o uso de técnicas mais rápidas e baratas de FTIR e análise elementar para se obter o índice de aromaticidade do carbono.

No trabalho de Endokimov e Losev (2007) foi realizado caracterização do petróleo bruto através da técnica de *fingerprint* com o método de espectroscopia UV/VIS onde as amostras foram coletadas na Russia, obtiveram como conclusão que o método utilizado tem suas desvantagens, pois os óleos tiveram que ser diluídos para análise.

A técnica de espectroscopia UV/VIS utilizada por Ferrer e Mantilla (2007) determinou de uma forma rápida e de baixo custo a concentração de diferentes compostos em frações de petróleo bruto considerada por eles um dos melhores métodos para definir a composição química de amostras de petróleo.

Com o objetivo de identificar a proveniencia de hidrocarbonetos em sedimentos nos maguezais, Celino *et al.*, (2008), utilizaram a técnica de cromatografia gasosa (CG) onde comprovaram que houve presença de petróleo e derivados nos ecossistemas

havendo uma mistura de óleos de origens distintas indicando a presença de óleo em relação ao produzido na Bacia nas proximidades dos maguezais.

O objetivo do trabalho de Pinheiro *et al* (2009) foi utilizar a cromatografia gasosa com o objetivo de caracterizar hidrocarbonetos aromáticos (HPAs), que são compostos poluentes encontrados em ligantes asfálticos utilizados na pavimentação de ruas e estradas que podem induzir problemas de saúde.

Ruiz *et al.* (2010) em seu trabalho utilizaram a espectroscopia IV para a determinação de hidrocarbonetos em água e águas residuais com a finalidade de utilizar a técnica como rastreio de contaminação em caso de derramamentos acidentais. O cumprimento dos requisitos de controle de qualidade demonstraram a proficiência do método e a avaliação dos níveis de recuperação resultou dentro da conformidade com as especificações de qualidade exigidos. Como conclusão, o processo foi simples e rápido para o objetivo descrito.

Para caracterização de misturas de óleos crus e combustíveis como a gasolina, álcool, e diesel, Scafutto *et al* (2011) utilizaram a espetroradiometria na região do NIR para identificar os contaminantes encontrados nas amostras em estudo.

Lima e Hidalgo (2011) utilizaram a cromatografia gasosa na análise e controle de qualidade da gasolina, verificando através da técnica a presença de contaminantes utilizados. Concluíram que a técnica é somente eficaz para identificar que há presença de contaminantes, mas não qualifica-los. Para que isso fosse possível deveriam ser utilizadas outras técnicas onde pudessem ser comparados os picos obtidos com os picos padrão das amostras.

Gallottaa e Christensenb (2012) identificaram fontes de hidrocarbonetos de petróleo nos solo e sedimentos na Bacia Hidrográfica do Rio Paraná, através da análise de cromatografia gasosa onde concluíram que as amostras mais contaminadas estavam dentro da refinaria que está localizada próximo ao rio em análise e as áreas fora da refinaria menos ou sem nenhum contaminante.

Santos *et al.* (2012) apontam duas tecnologias aplicadas para detectar e localizar on-line e em tempo real vazamentos em dutos: a detecção Acústica de Vazamento, com localização e técnicas de modelagem de simulação computadorizada conhecida como

RTM (*real time modeling*). Esse processo tem como objetivo observar pressão, vazão, temperatura, em um sistema localizado na sala de operação.

Como responsável, a PETROBRÁS (2012) assegura que parte de seu investimento, tanto em Segurança, Meio Ambiente e Saúde é usada na instalação de Centros de Defesa Ambiental (CDAs) em pontos estratégicos de operação que complementam os planos de contingência locais já existentes nos terminais, refinarias e demais unidades, para garantir máxima proteção e agilidade em caso de emergência.

Afirmam Duarte *et al.* (2012) que recentemente foram instaladas nove CDAs pela Petrobras, com o objetivo de garantir a máxima proteção, utilizando vários equipamentos como balsas no caso de qualquer incidente. Há detectores de gás em diversos locais na plataforma, planos de emergência para vazamentos de óleo em todas as bacias petrolíferas brasileiras, além de planos de emergência locais, específicos para cada unidade de perfuração e produção em operação. A Petrobras mantém 14 embarcações de grande porte dedicadas ao atendimento exclusivo de emergências ambientais, as quais podem se somar outros recursos provenientes de sua frota de mais de 80 aeronaves e 200 embarcações, se necessário.

Aponta Craig *et al.* (2012), que para a redução ou minimização dos danos ambientais causados pelos derramamentos de óleo diversos métodos de limpeza são utilizados. A opção pelo método a ser empregado vai de acordo ao tipo de ecossistema, o tipo de óleo derramado e fatores como acesso e tipo de equipamento que possa ser utilizado, além do custo da operação.

A redução de acidentes está associada à melhoria nas operações que envolvem a exploração, transporte e armazenamento de petróleo, o que reflete um aumento da conscientização ambiental e a cobrança cada vez maior pela sociedade. Entretanto o risco de acidentes ainda permanece e a contaminação de ecossistemas costeiros é inevitável, sendo de altíssima importância o desenvolvimento de tecnologias capazes de melhorar os instrumentos de resposta a vazamentos de óleo (CRAIG *et al.*, 2012).

2.3. Refino do petróleo

O refino é constituído por uma série de operações de beneficiamentos, às quais o petróleo bruto é submetido para a obtenção de produtos específicos. Refinar petróleo, portanto, é separar do mesmo as frações desejadas, processá-las e industrializá-las em produtos vendáveis (CEPA, 2012).

Segundo CEPA (2012) alguns dos processos envolvidos no refino de petróleo são:

Destilação, onde ocorre através do fornecimento de calor e resulta na decomposição do petróleo em diversos produtos finais, assim como vapores e líquidos.

Craqueamento catalítico, onde há quebra de moléculas com a utilização de catalisadores que transformam as frações mais pesadas em outras mais leves.

Reforma catalítica: refino através de catalisadores que resultam em obtenção de gasolina com elevado índice de octana ou um produto rico em hidrocarbonetos aromáticos nobres, como o benzeno.

As frações menores são ainda tratadas para a obtenção de produtos derivados do petróleo, como querosene e óleo diesel (ANTUNES, 2007).

2.3.1. Caracterização do Petróleo

O conhecimento composicional do petróleo é uma tarefa desafiadora, uma vez que ele é constituído por um grande número de componentes e várias técnicas permitam que se avance nas avaliações qualitativas, e há uma muitas dificuldades para se estabelecer quantificação técnica analítica adequada para a obtenção da composição detalhada do petróleo (FARIA *et al.*, 2009).

Um grande número de técnicas tem sido utilizado para caracterização de hidrocarboneto de petróleo, a espectroscopia na região do Infravermelho (IV) é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. O infravermelho e demais métodos espectroscópicos modernos como a ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), a cromatografia Gasosa (GC) e a espectrometria de massas (MS) constituem hoje os

principais recursos para a identificação estrutural de substâncias orgânicas. São, também, de alta relevância na determinação da pureza e quantificação de substâncias orgânicas (LOPES e FASCIO, 2004).

A espectroscopia NIR tem sido utilizada para a análise de diversos produtos acabados e correntes intermediárias no refino de petróleo, onde a indústria do petróleo tem se beneficiado especialmente devido às informações espectrais correspondentes às vibrações das ligações C-H (BUENO, 2004).

Para Endokimov e Losev (2007) o NIR é um método excelente para análises de identificação de derivados de petróleo, pois é rápido, robusto e tem alta reprodutibilidade.

2.4. Espectroscopia na região do infravermelho

Segundo Souza e Poppi (2011), um espectro de infravermelho representa uma impressão digital de uma amostra com picos de absorção que correspondem às frequências de vibrações entre as ligações dos átomos que constituem a ligação, e como o espectro de IV têm muitos picos de absorção, a possibilidade de dois compostos terem o mesmo espectro é praticamente inexistente.

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula e a presença dessas bandas características de grupos que permite a identificação de estruturas. (HARRIS, 2005).

Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse. (HARRIS, 2005).

Para Almeida *et al.* (2012) o método de espectroscopia FTIR (infravermelho com transformada de Fourier) tem sido cada vez mais adotado como uma ferramenta analítica de vários campos, como a petroquímica, farmacêutica, ambiental, clínico, agrícola alimentos e setores biomédicos, durante os últimos 15 anos.

De acordo com West *et al.* (2005) as regiões espetrais que têm sido empregadas em várias áreas incluem o Ultravioleta (UV), visível, Infravermelha (IV), e microondas.

2.5. FTIR

É a técnica mais utilizada para a espectroscopia de infravermelho, onde a radiação IR passa através de uma amostra de petróleo, e parte da radiação é absorvida pela amostra e a outra é transmitida, e o resultado representa o espectro molecular de absorção e transmissão, criando assim, uma impressão digital molecular da amostra (THERMO NICOLET, 2001).

Uma transformação de Fourier converte o interferograma assim obtido que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências. A passagem da radiação por uma amostra submete a uma faixa larga de energias. Em princípio a análise dessa faixa de radiação que passa pela amostra dá origem ao espectro completo de infravermelho. Como não se usam monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo e o resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído, e espectros excelentes podem ser obtidos com muito pouca amostra (HARRIS, 2005).

O processo de análise da amostra de petróleo utilizando FTIR segue como mostra a Figura 1:

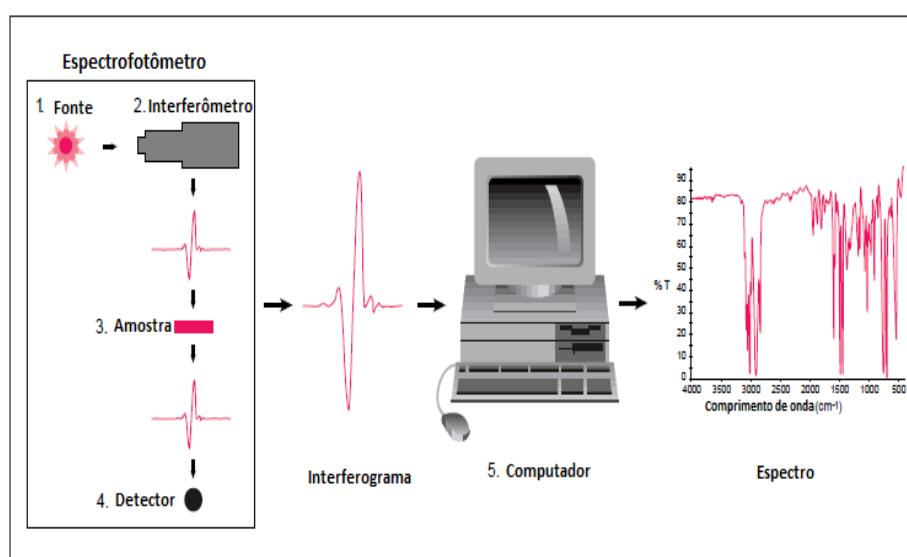


Figura 1: Processo de análise de amostra de petróleo utilizando FTIR (Fonte: Thermo Nicolet, 2012)

Onde, segundo Thermo Nicolet, (2012):

- 1- A energia infravermelha é emitida da fonte de radiação;
- 2- O feixe entra no interferômetro onde há uma codificação espectral e o sinal interferograma sai do interferômetro;
- 3- O feixe entra no compartimento da amostra em que é absorvida frequências específicas da amostra;
- 4- O feixe passa para o detector para realizar a medição final onde é medido o sinal do interferograma;
- 5- O sinal medido é digitalizado e enviado para o computador onde ocorre a transformação de Fourier dando origem ao espectro do infravermelho.

Para Forato *et al.* (2010), após a obtenção dos resultados, a razão sinal/ruído é um cuidado que deve ser observado para evitar distorções nos espectros. Essa relação S/R, significa a razão entre a intensidade do feixe medida e o ruído, que pode reduzir a resolução espectral, e contribui para a incerteza da amplitude do sinal. Nos espetrômetros FTIR, a razão S/R aumenta com a raiz quadrada do número de varreduras e pode ser melhorada com a somatória de um grande número de espectros.

A técnica FTIR trouxe prática significativa e vantagens para a espectroscopia de infravermelho. Tornou possível o desenvolvimento de muitas novas técnicas de amostragem que foram destinados a resolver problemas difíceis que eram impossíveis de tecnologia mais antiga e fez o uso da análise de infravermelho praticamente ilimitado (BRUNSCHWIG *et al.*, 2012).

Para Harris (2005) essa técnica que se desenvolveu muito na última década contém a radiação com os comprimentos de onda de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$, e é separada em dois feixes, um deles permanece fixo e o outro se move (espelho móvel). Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes obtém-se uma sequência de interferências contrutivas e destrutivas e consequentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado Interferograma.

Os espectrofotômetros FTIR são mais baratos do que os convencionais porque é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador. Em adição, a medida de um único espectro é bem mais rápida nessa técnica porque as informações de

todas as freqüências são colhidas simultaneamente. Isso permite que se façam múltiplas leituras de uma mesma amostra aumentando assim a sensibilidade da análise (PICCOLI *et al.*, 2006).

Permanyer *et al.* (2005), aplicaram a técnica FTIR para utilização na geoquímica de reservatório de petróleo como método complementar para a técnica de impressão digital em cromatografia gasosa, onde foi concluído que é uma técnica rápida e de baixo custo onde obtiveram ótimos resultados como a caracterização e diferenciação dos óleos de diferentes reservatórios, concluindo ser uma técnica adequada.

Permanyer *et al.* (2007), propuseram em seu trabalho utilizar a prática FTIR como substituto da técnica de cromatografia gasosa para avaliação de compartimentalização de reservatórios de petróleo após a falha de uso do mesmo no processo de impressão digital. O método foi aplicado com sucesso sendo considerado mais preciso do que a cromatografia gasosa para fornecer evidências de diferenças na composição de óleos do reservatório em estudo.

Para Tay e Kazarian (2009) a técnica espectroscopia FTIR foi utilizada para determinação de incrustações de compostos de petróleo em trocadores de calor que revelou aglomerados de compostos diferentes apontando uma vantagem da técnica como não destrutiva onde pode ser utilizado apenas uma quantidade mínima para a realização da análise.

Forrester *et al.* (2010), utilizaram a técnica de espectroscopia para determinação de hidrocarbonetos totais em petróleo em solos contaminados, através do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), concluindo ser uma técnica viável para o objetivo proposto.

Li *et al.* (2010), empregaram a técnica FTIR para determinar classes de componentes ácidos em óleos brutos derivados de rochas geradoras na bacia do Sudão juntamente com espectroscopia CG-MS, onde obtiveram resultados de variação da composição de ácidos nas amostras coletadas.

2.6. *Fingerprinting*

De acordo com Zemo *et al.* (2012) enormes recursos têm sido e continuam sendo gastos com investigações de compostos de hidrocarbonetos de petróleo no solo e em águas subterrânea e identificar com precisão o PHC (*Petroleum Hydrocarbon Compounds*) e desvendar sua natureza é de suma importância e é fácil notar como a caracterização de impressões digitais é fundamental para planejar uma estratégia corretiva para sitios afetados por esses compostos que é frequentemente uma tarefa desafiadora devido à natureza química complexa dos mesmos.

Existem diferentes formas de utilização do termo *Fingerprinting* ou Impressão Digital em diversas áreas, como para identificação de sequências de DNA, utilizado na informática para uso em substituição de senhas.

O termo *Fingerprinting* utilizado nesse trabalho se trata de um meio de identificar os principais componentes existentes no petróleo bruto, através do sistema de caracterização utilizando o equipamento FT-IR, onde os gráficos gerados serão lançados em um programa de análise multivariada, ANOVA (Análise de Variância), onde será determinado as correlações entre os resultados com a finalidade de montar um banco de dados para que possa ser utilizado futuramente em caso de vazamentos de petróleo, onde com uma pequena amostra retirada do local do acidente possa ser analisada e os dados comparados com o banco de dados já preparados, com a finalidade de minimizar o impacto ambiental, descobrindo assim sua origem.

Outro método estatístico que será utilizado é o Diagrama de Pareto, que para Panéia (2012), é um gráfico de barras que classifica as frequências das ocorrências em um processo, da maior para a menor, admitindo a priorização dos problemas. Apresenta a curva de percentagens acumuladas e sua maior utilidade permite fácil visualização e identificação das causas ou problemas.

2.7. **Métodos de Análise Multivariada**

Os métodos de análise multivariada são assim chamados, pois, no caso em que empregamos técnicas espectroscópicas, no infravermelho, é possível manipular dados

de absorbância espectral associados a mais de uma freqüência ao mesmo tempo. Estes métodos têm, recentemente, tornado possível modelar propriedades químicas e físicas de sistemas simples e complexos a partir de seus dados espectroscópicos. O método utilizado no presente trabalho é o ANOVA (HELPFER *et al.*, 2006).

A técnica da ANOVA é utilizada nas diversas áreas do conhecimento, como a Psicologia, Educação, Economia entre outras. É frequentemente utilizada pela maioria dos investigadores e estudiosos por ser uma técnica bastante prática e com resultados bastante fiáveis (CARVALHO JUNIOR *et al.*, 2001).

O trabalho de Fiovaranti *et al.* (2012) para a seleção e identificação de microrganismos degradadores de petróleo utilizaram o teste ANOVA para verificar a significância dos dados obtidos. O método realizado informou que os valores apresentados pelos números de bactérias, fungos e leveduras foram significativos indicando a heterogeneidade das amostras.

Chagas *et al.* (2010) utilizaram o teste ANOVA em seu trabalho para verificar se as variáveis de perfis de diversos poços pertencem a um campo de petróleo da Bacia Sedimentar em estudo, onde com os dados estatísticos obtidos das variáveis foram utilizados para detectar a homogeneidade das mesmas.

CAPÍTULO III

MATERIAL E MÉTODOS

3. METODOLOGIA

Dentro desse capítulo será detalhada a técnica que foi aplicada, bem como os métodos de pesquisas e as fontes bibliográficas utilizadas. Será abordado também o protocolo desenvolvido para o rastreamento de amostras.

3.1. Fontes e Bases Bibliográficas

Para o estabelecimento das bases bibliográficas e referencial teórico que suportam este trabalho algumas bibliotecas e bases eletrônicas foram utilizadas como: Biblioteca on line da USP, Biblioteca on line da UNICAMP (BAE), Periódico Capes, Scielo, Science Direct, Emarald, e para a elaboração da fundamentação teórica foram consultadas as seguintes bases: Pub Med, Taylor e Francis IEEEExplore, e sites de pesquisa como o Google através do qual se acessou as bases da Petrobras disponíveis na rede interna da Universidade Nove de Julho.

3.2. Técnicas de coleta de dados

Como técnica de coleta de dados foi realizada Pesquisa bibliográfica onde foram utilizados artigos publicados em periódicos, acadêmicos, revistas envolvendo petróleo, mais especificamente vazamentos e derramamentos de petróleo, meio ambiente, espectroscopia, equipamentos FTIR, testes estatísticos e livros.

3.3. Métodos de pesquisa

O método de Pesquisa quantitativa segundo Martins (2012) é um tipo de pesquisa empírica na qual são empregados métodos estatísticos para o tratamento de dados. O trabalho em estudo propõe utilizar métodos de análise multivariada, onde, com as técnicas de espectroscópicas utilizadas serão possível manipular dados de

absorbância espectral associados a mais de uma freqüência ao mesmo tempo. Os métodos que serão utilizados no trabalho são o ANOVA, Diagrama de Pareto, teste T (HELPFER *et al.*, 2006).

3.4. Caracterização das amostras

As amostras foram cedidas no dia 24 de abril de 2012 e estavam armazenadas em bombonas de aproximadamente 30L e transferidas para um bêquer para em seguida serem estocadas em frascos âmbar de vidro e de plástico e estocadas em uma área reservada em temperatura ambiente, localizada na parte externa do laboratório onde são realizadas as análises. As amostras possuem diversas procedências como mostrado no Quadro 1.

Quadro 1: Procedências das amostras de petróleo

Amostra Petróleo	Fonte Petróleo
Mistura de Poços Plataforma Niterói	Óleo produzido pela plataforma FPSO Cidade de Niterói, campo de Marlim Leste (Bacia de Campos).
Pampo Poço 24	Óleo produzido pela plataforma Pampo, Campo de Pampo, poço PM-24 (Bacia de Campos)
Pampo Poço 56	Óleo produzido pela plataforma Pampo, Campo de Pampo, poço PM-56 (Bacia de Campos).
Pampo Poço 37	Óleo produzido pela plataforma Pampo, Campo de Pampo, poço PM-37 (Bacia de Campos).
P19 Poço 53	Óleo produzido pela plataforma P19, Campo de Marlim do poço MRL-53 (Bacia de Campos).
Niterói Poço 20	Óleo produzido pela plataforma FPSO Cidade de Niterói, campo de Marlim Leste do poço MLL-20 (Bacia de Campos).
P 53	Óleo produzido pela plataforma P53, no campo de Marlim Leste (Bacia de Campos).
Mistura de Poços P 19	Óleo produzido pela plataforma P-19, no campo de Marlim (Bacia de Campos).
Blend p57	Óleo produzido pela plataforma P57, no campo de Jubarte (Parque das Baleias-parte capixaba da Bacia de Campos).
FP Niterói	Óleo produzido pela plataforma FPSO Cidade de Niterói, campo de Marlim Leste (Bacia de Campos).

3.5. Técnica de análise das amostras

O processo de caracterização do petróleo bruto ocorreu no laboratório de Processos e Controle da Qualidade do Programa de Pós Graduação da Engenharia da Produção da Uninove, e foi utilizado o FTIR.

Segundo Almeida *et al.* (2012) e Bueno (2004), o equipamento FTIR é compacto e de fácil manuseio, onde um computador se encontra conectado próximo á ele para que seja facilitada a liberação dos dados durante a realização das leituras.

Foi utilizado um espectro de ATR-FTIR, adquirido por projeto FAPESP, com espectrômetro modelo Nicolet iS5 equipado com um acessório de ATR/iD3 da Thermo Scientific (EUA), com célula horizontal de Argônio.

Para a obtenção dos espectros, as amostras de petróleo foram colocadas em papel filtro, e após secas sob o cristal da célula ATR e a célula foi pinçada para a montagem do espectrômetro FTIR. Todos os espectros foram coletados na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} , à temperatura de $22\pm1\text{ }^{\circ}\text{C}$, com 16 varreduras e resolução espectral de 2 cm^{-1} . A limpeza da cela foi feita com álcool, após cada registro.

Juntamente com o equipamento é acoplado um computador modelo Intel Core 2 Duo, Windows 7, 2,2 GHz (0,98 GB de RAM) onde todas as informações obtidas do FTIR são lançadas no mesmo instantaneamente.

O método Anova fator único foi utilizado para confirmar se as 10 amostras analisadas correspondiam á mesma plataforma utilizando os dados de comprimento de onda encontrados em cada amostra.

Segundo Barros *et al.*, (2001), as equações estatísticas que se referem ao ANOVA seguem na tabela 6.

Tabela 2: Componentes obtidos através de análises de óleos de reservatórios de uma forma geral

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^n (\hat{y}_j - \bar{y})^2$	$p-1$	$MQ_R = SQ_R / (p-1)$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$n-p$	$MQ_r = SQ_r / (n-p)$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m-p$	$MQ_{faj} = SQ_{faj} / (m-p)$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$n-m$	$MQ_{ep} = SQ_{ep} / (n-m)$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$n-1$	

Fonte: Barros *et al.* (2001).

Dos resultados obtidos do ANOVA, se faz o teste F, de Fisher, e então se compara os F calculado com o F tabelado nos seus graus de liberdade em um nível de confiança (NC, utilizado geralmente 95%). Segue equação abaixo:

$$F_{1, NC(p-1, n-m)} = MQ_R / MQ_r$$

À significância estatística dos dados.

$$F_{2, NC(m-p, n-m)} = MQ_{faj} / MQ_{ep}$$

À capacidade de predição do modelo, ou ao ajuste alcançado pelo modelo.

O F1 calculado maior do que o F1 tabelado indica que os dados possuem uma significância estatística (Têm alguma relação estatística com o modelo proposto);

O F2 calculado menor que o F2 tabela indica que o modelo está ajustado, ou pode predizer os dados experimentais nas condições utilizadas.

Alguns autores defendem que o ideal é que esse valor de F1 calc >>> F1 tab (acima de 4 vezes) e o F2 calc <<< F2 tab (menor do que 4 vezes).

A caracterização das amostras de petróleo utilizada foi a seguinte:

- As 10 amostras foram transferidas para frascos menores em volumes de 200 ml aproximadamente para melhor manipulação dos mesmos.
- As amostras foram colocadas uma de cada vez no leitor de Infravermelho para que seja realizada a leitura e o gráfico seja liberado.
- Primeiramente foram realizadas as leituras das amostras de petróleo utilizando uma cubeta descartável, pois o petróleo é de difícil remoção, pensou-se em uma forma de não haver perdas das cubetas, reduzindo gastos no processo.
- Foi acrescentada uma quantidade de amostra suficiente para cobrir a lateral da cubeta para que o raio emitido pelo foto transmissor de luz infravermelha conseguisse realizar a leitura de toda a amostra e pudesse verificar a quantidade absorvida, gerando o gráfico.
- As leituras das 10 amostras foram realizadas seguindo o mesmo procedimento acima descrito, após a análise dos gráficos obtidos pelo FTIR, o resultado não foi satisfatório, pois obteve-se uma quantidade de ruídos que impediu de realizar a identificação dos picos gerados, isso devido a interferência da cubeta, pois o background não foi capaz de realizar a diferença da mesma;
- Um segundo teste foi realizado para que os gráficos tivessem um melhor resultado, visando uma melhoria no processo, considerando menor gasto comparado com o uso das cubetas;
- O método utilizado foi adaptado com fita adesiva transparente para a leitura das amostras, onde outra estrutura foi colocada no equipamento para que pudesse ser colocado a amostra;
- Cada amostra foi espalhada em toda a região da fita em relação ao espaço do adaptador para a eficiência da leitura;
- Foram realizadas as leituras de todas as amostras, e ao ser obtido os gráficos, verificou-se uma dificuldade em relação à identificação dos picos devido novamente a ruídos relacionados à interferência da fita, não satisfazendo as expectativas, mesmo com a realização do background;

- Um terceiro teste foi realizado utilizando o FTIR, onde foi utilizado um outro tipo de adaptador onde a amostra é colocada diretamente no cristal, localizado no centro do base do mesmo;
- Como não deve haver contato da amostra de petróleo com o cristal, as amostras foram preparadas previamente antes da realização das leituras;
- Foi utilizado papel filtro onde as amostras foram colocadas na região central do papel, deixando secar antes de leva-las para realizar as leituras;
- As leituras foram realizadas após um período de 48 horas, e foi verificado que das 10 amostras somente duas não estavam completamente secas, devido sua alta viscosidade, e foi retirado o excesso, colocado no leitor, não prejudicando o mesmo;
- Os gráficos obtidos foram satisfatórios, tendo melhores resultados do que os testes anteriormente realizados;
- Todos os materiais utilizados durante o procedimento que tiveram contato com o petróleo foram destinados a um coletor plástico contendo um saco para que não houvesse contaminação;

Os resíduos foram separados e entregues a um funcionário da Petrobrás para que pudesse ser descartado de uma forma apropriada.

3.6. Protocolo para o rastreamento de amostras

Como dito anteriormente o petróleo possui algumas substâncias tóxicas que causam diversos tipos de poluição ambiental, e seu derramamento em mares e oceanos causa danos profundos ao ambiente, visando esse problema será realizado a montagem de banco de dados para serem utilizados em caso de derramamento de petróleo e um protocolo de procedimentos a serem usados para rastrear a fonte originária de poluição ambiental causada por vazamento ou derramamento de petróleo em ambientes marinhos.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Levando em conta a preocupação ambiental, custo baixo e a redução do tempo de realização das análises, dos três métodos realizados, o que obteve melhor resultado foi o uso do Papel Filtro, pois além de ter um custo baixo comparado com as cubetas descartáveis, os gráficos obtidos foi o que melhor pode ser analisado, devido a seus resultados sem interferência do material.

A utilização da cubeta e do fita resultaram em gráficos com interferência do material de sua origem, como o poliestireno sendo um dos componentes da cubeta, dando origem a gráficos com ruídos e difícil de identificar devido a sua interação com ambos materiais.

4.1. Proposta para banco de dados para identificação das amostras

Os espectros obtidos apresentaram picos aceitáveis comparados a padrões dos componentes obtidos do petróleo bruto, e comparando de primeiro momento, todas as amostras contém picos parecidos entre si, sem ser realizada uma análise mais aprofundada. Segue abaixo Figuras de 2 à 10 com seus respectivos espectros de FTIR.

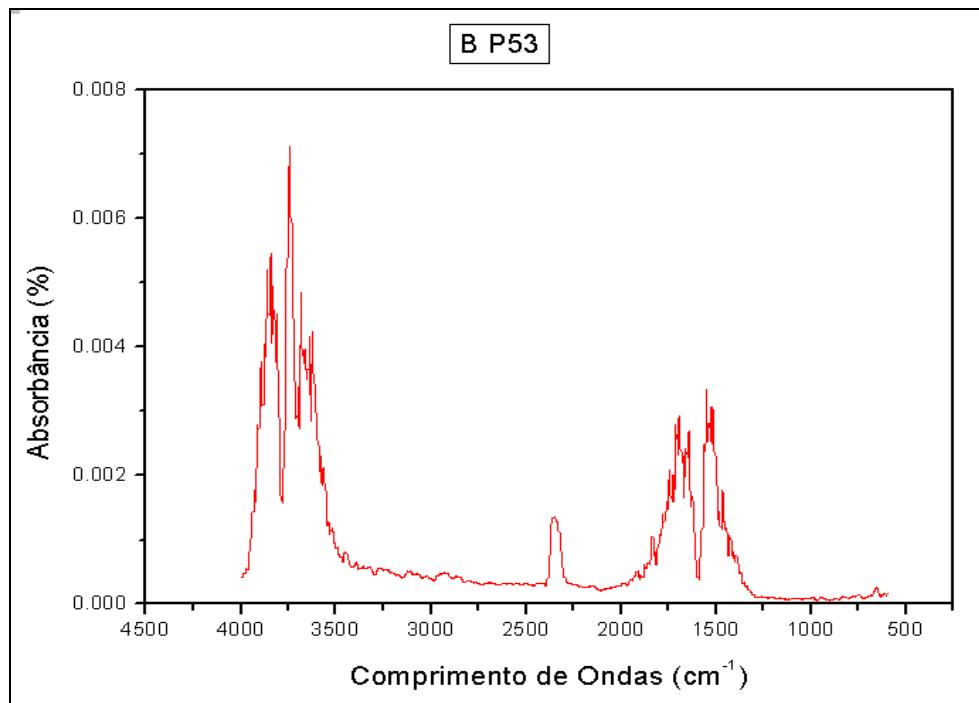


Figura 2: Espectro de FTIR da amostra procedente BP 53.

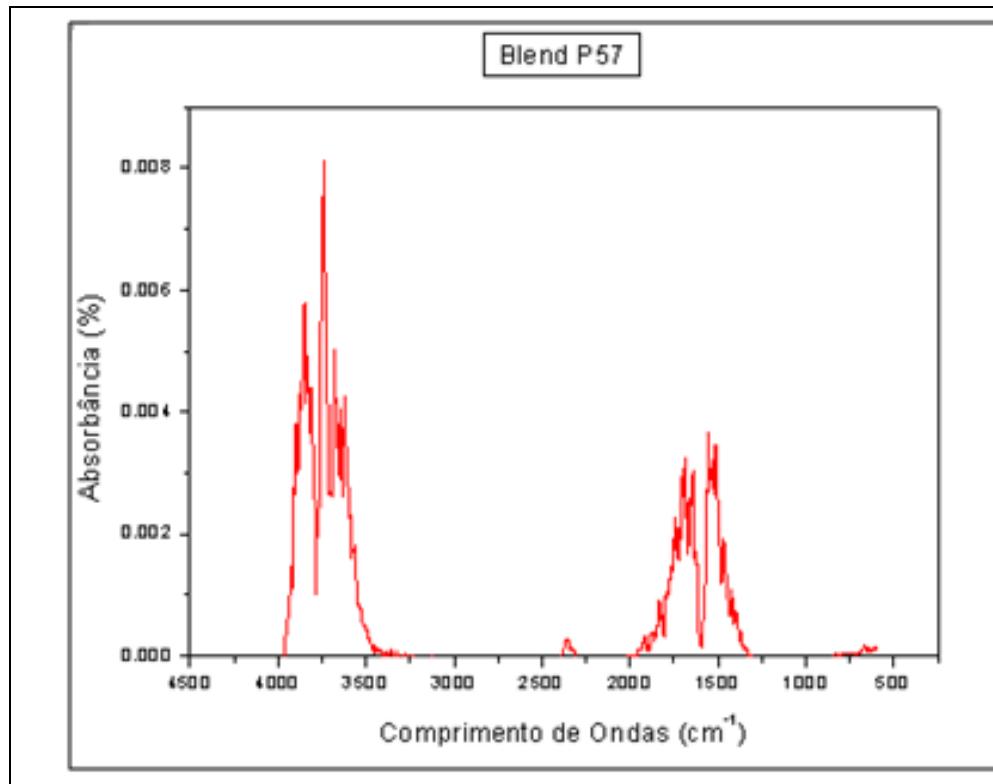


Figura 3: Espectro de FTIR da amostra procedente Blend P57.

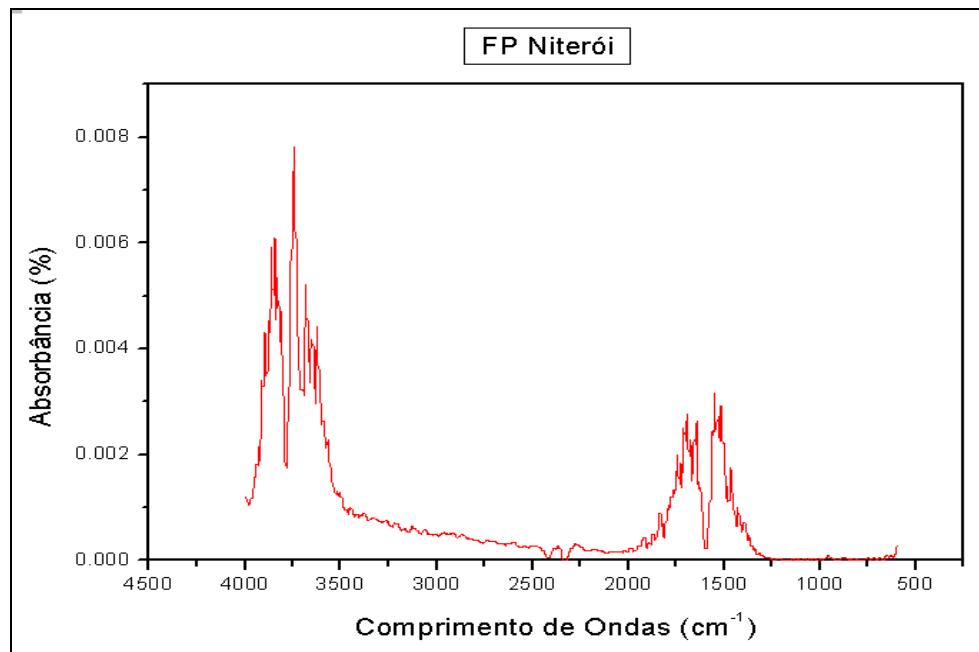


Figura 4: Espectro de FTIR da amostra procedente FP Niterói

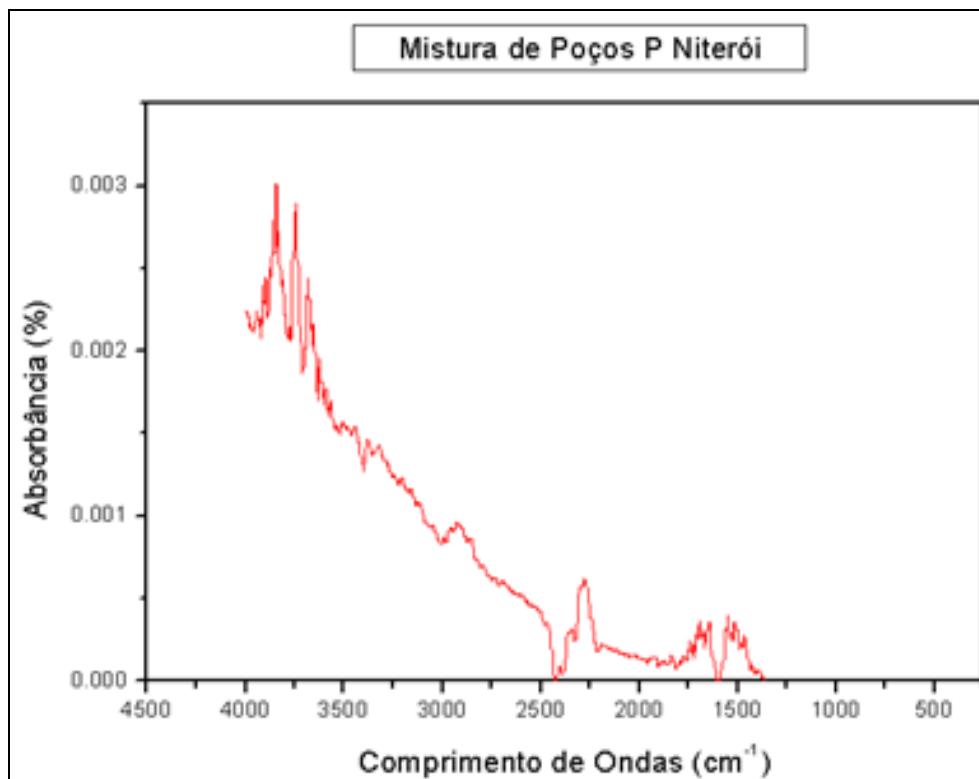


Figura 5: Espectro de FTIR da amostra Mistura de Poços P Niterói.

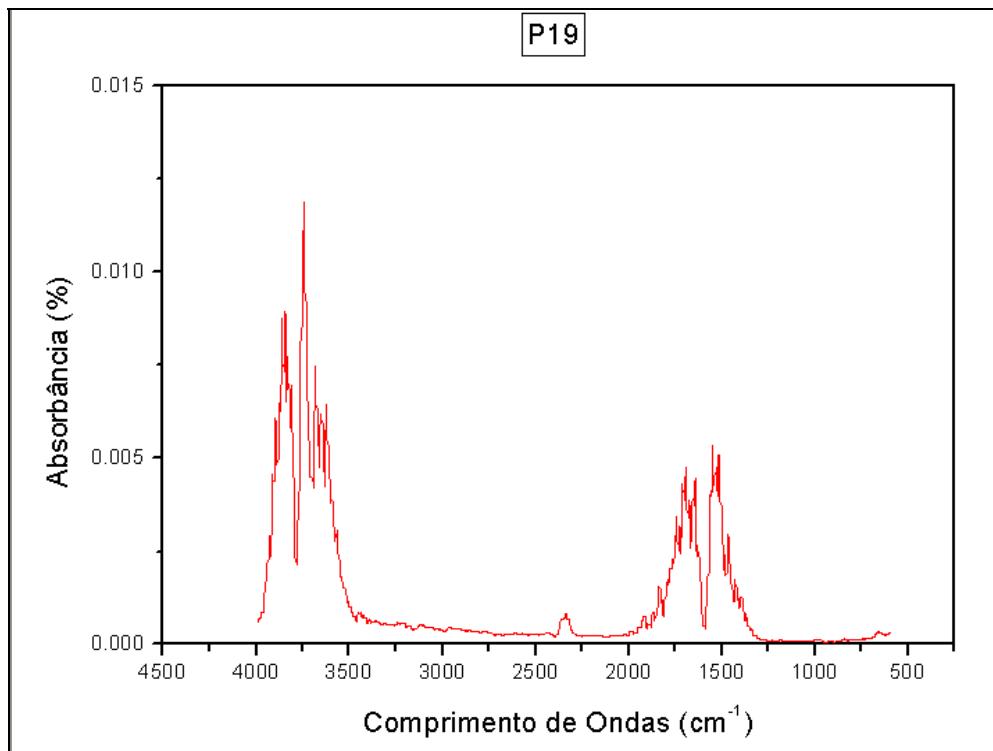


Figura 6: Espectro de FTIR da amostra P 19 Mistura de poços.

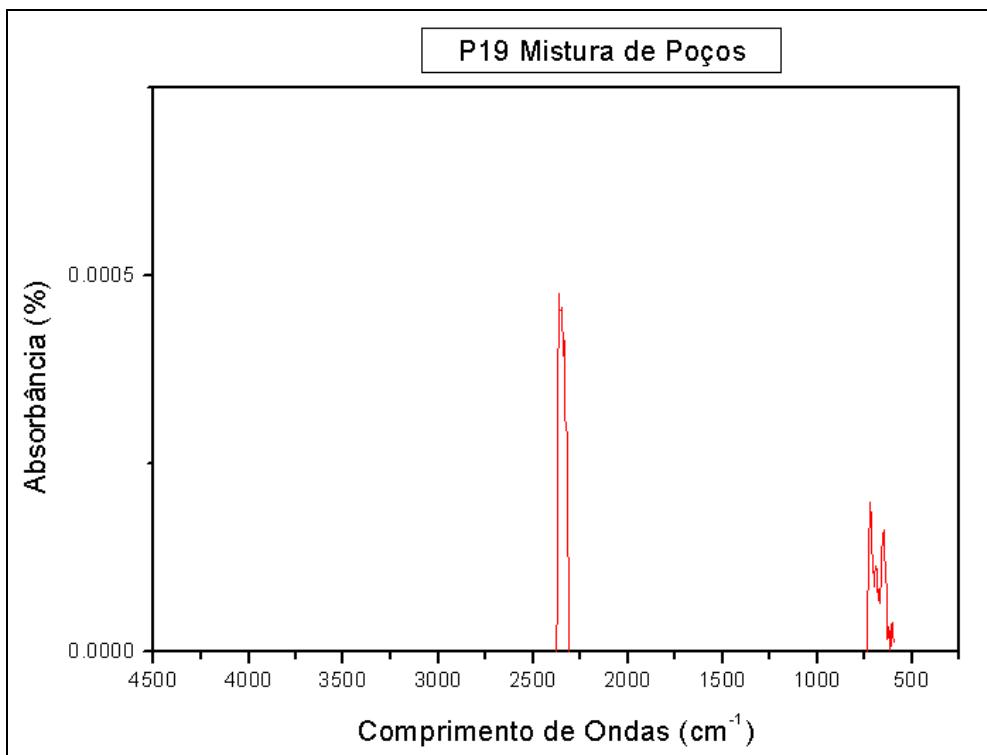


Figura 7: Espectro de FTIR da amostra P 19 Mistura de Poços.

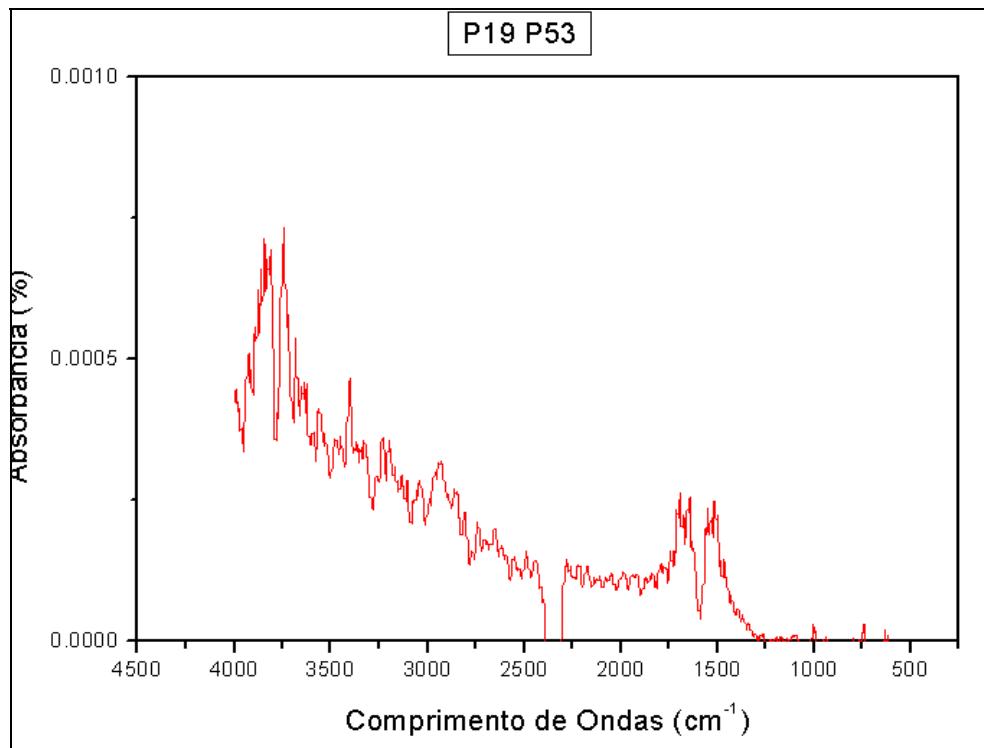


Figura 8: Espectro de FTIR da amostra P 19 P53.

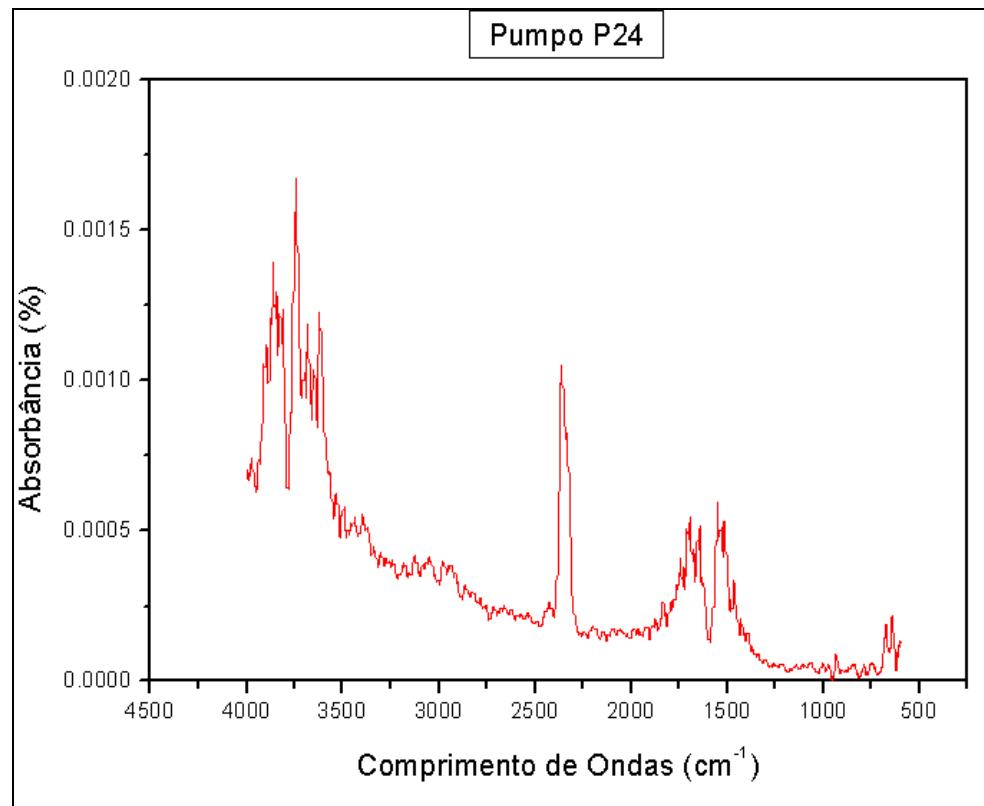


Figura 9: Espectro de FTIR da amostra Pumpo P24.

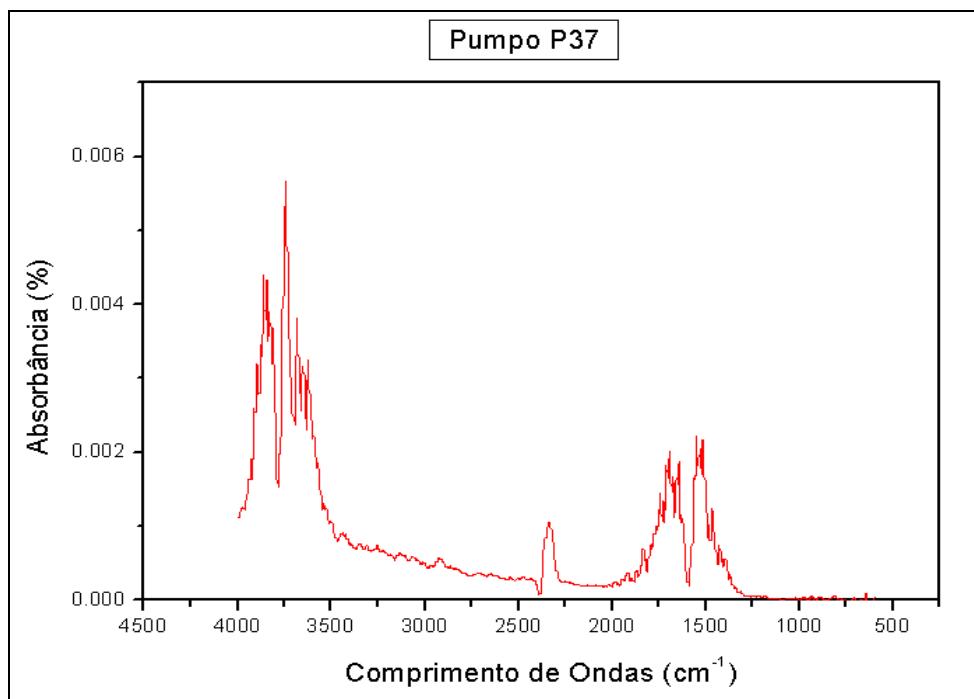


Figura 10: Espectro de FTIR da amostra Pumpo P37.

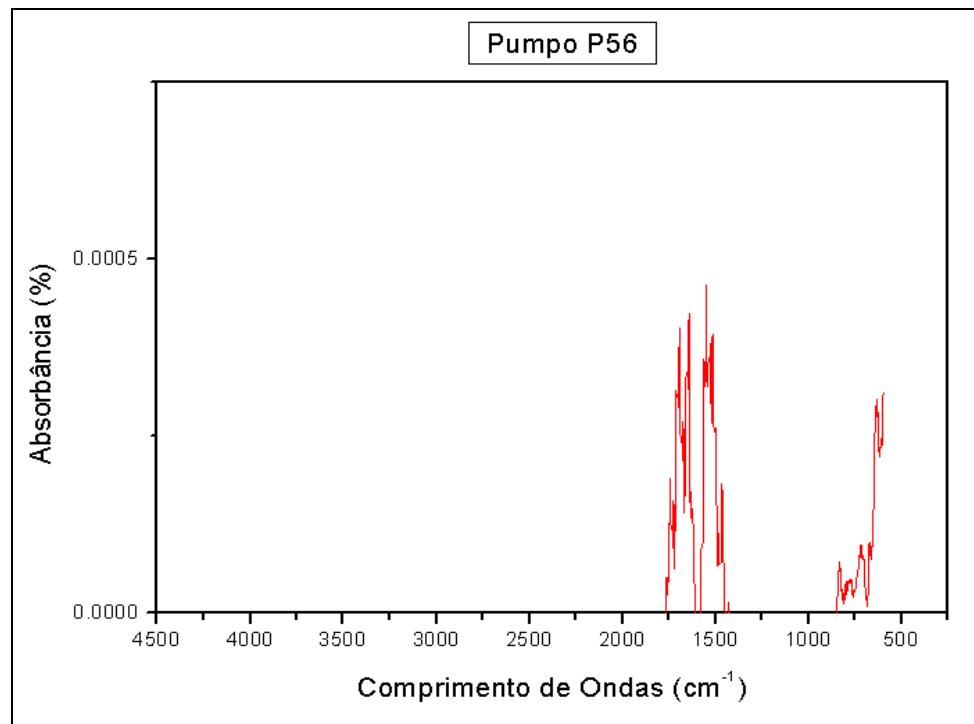


Figura 11: Espectro de FTIR da amostra Pumpo P56.

Após a realização das leituras no equipamento FTIR, os dados obtidos de comprimento de onda foram comparados com os do site da *Webbook* da NIST (*National Institute of Standards and Technology*), onde foram encontrados os componentes

referentes aos comprimentos de onda obtidos em cada amostra. A seguir, a Tabela 3 apresenta os componentes identificados em cada amostra.

Tabela 3: Amostras de petróleo e seus comprimentos de onda e componentes encontrados.

Amostra	Comprimento de Ondas	Componentes aproximados
B P53	1534	1534 - Metano
		1535 - Tetrabromoeteno
		1740 - Acetaldeído
		1491 - Furano
Blend P57	1490	Tetrabromoeteno
	1540	1716 - 2-Butanona
	1720	1724 - 2-Propanol
FP Niterói	1530	1534 - Metano
	1520	1535 - Tetrabromoeteno
Mistura de Poços P Niterói	2920	Trifluoreto Tiazil
	2280	Butano
P 19 Mistura de Poços	654 620 723	Propanodinitrila
		653 - dibromometano
		655 - Álcool Metílico
		619 - hexafluoroetano
		621 - Tetracoloreto de Silicio
P19	1540	621- 3-bromo-1-propino
		725 - 2-Butino
		Tetrabromoeteno
P19 P53	1560 2930	D6 Benzeno
		Butano / Ciclohexano / fluoreto de metila
		Ácido Bórico
Pumpo P37	3670 1720 1540	1716 - 2-Butanona
		1724 - 2-Propanol
		Tetrabromoeteno
Pumpo P56	639 789 1530 1560 1720	Ácido Acético / Éster metílico
		788 - Butano
		1534 - Metano
		1535 - Tetrabromoeteno
		Furano
Pumpo P24	639 1510	1716 - 2-Butanona
		1724 - 2-Propanol
		Ácido Acético / Éster metílico
		Trifluoreto Tiazil

As amostras BP53, Blend P57, FP Niterói, P19, Pumpo P37 e Pumpo P56 apresentam picos com comprimentos de onda aproximados, em torno de 1530nm onde o hidrocarboneto tetrabromoeteno é o componente mais encontrado em todas as amostras analisadas, e foi encontrado à 1535nm.

Já o metano, onde seu comprimento de onda é à 2920nm, foi encontrado nas amostras BP53, FP Niterói, Pumpo P56, em picos à 1535nm aproximadamente.

O butano que é encontrado à 2920nm e à 789nm foi localizado nas amostras Mistura de Poços P Niterói, P19 P53, Pumpo P56 em aproximadamente 788nm e 2920nm.

Os dados utilizados para a verificação da ocorrência dos componentes em estudo foram às quantidades de vezes que cada componente aparece em todas as amostras. A Tabela 3 mostra os dados do petróleo para o diagrama de Pareto.

Tabela 4: Dados do petróleo para Diagrama de Pareto

Composição no petróleo	Acumulado %	Número de ocorrências
Tetrabromoetano	30,56	10
Propanol	47,23	6
Butano	63,9	6
Metano	77,79	5
Furano	88,9	4
Acetaldeído	94,45	2
Ciclohexano	100	2
Total		35

O diagrama de Pareto é o que melhor se encaixa no objetivo esperado, pois tem como finalidade demonstrar a frequência de uma determinada variável.

Para Delgado (2008) e Costa (2011), a regra de Pareto é um fenômeno que afeta a distribuição do relacionamento entre produtos e fatores de qualquer sistema, e é

utilizado para identificar um produto ou serviço de análise com o intuito de melhorar a qualidade. Pode ser aplicada também com o objetivo de verificar o “antes e depois”, verificando a causa do problema, para criar um novo plano e corrigir os problemas e verificar depois o progresso alcançado. A regra 20/80 descreve que 80% são os considerados comuns, ou seja, os que devem ser priorizados em determinado dado, e os 20% os considerados pouco fundamentais, ou seja, os itens que não apresentam um grande efeito.

No trabalho em estudo, os dados analisados foram os componentes encontrados nas amostras de petróleo, onde através da regra de Pareto itens que correspondem a um grande efeito são os que devem ser priorizados, que correspondem a 80% dos casos, e os 20% dos itens correspondem os considerados pouco fundamentais.

A Figura 12 mostra o Gráfico de Pareto indicando o número de ocorrências dos componentes das amostras de petróleo.

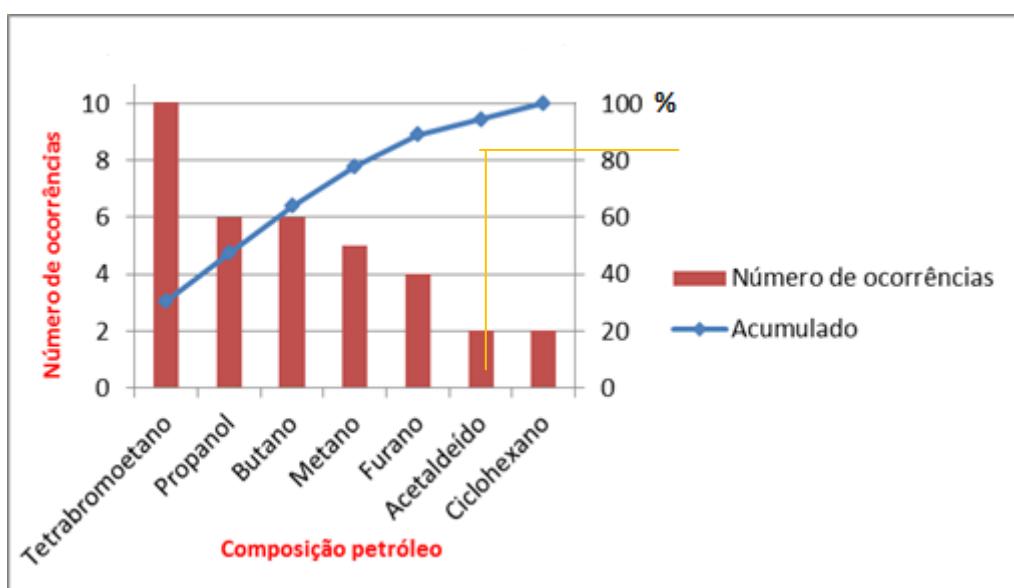


Figura 12: Gráfico de Pareto com componentes encontrados nas amostras de petróleo

De acordo com o gráfico, observa-se que pela regra 20/80 de Pareto, a pequena porcentagem de itens (20%) são o acetaldeído e ciclohexano, e os itens os que correspondem à um grande efeito sendo considerados os que devem ser priorizados são o tetrabromoetano, propanol, butano e metano, representando 80% dos casos. Esses itens são os que se encontram à esquerda da linha amarela no eixo X.

Outro método estatístico escolhido foi o Anova fator único para confirmar se as 10 amostras analisadas correspondem á mesma plataforma utilizando os dados de comprimento de onda encontrados em cada amostra, onde foram utilizados os valores de variância do valor total obtido das amostras para obter essa resposta.

Os resultados obtidos poderão ser utilizados como banco de dados para que esses dados possam ser úteis em caso de algum tipo de vazamento de petróleo, para que seja identificada com rapidez por meio desses dados a fonte do vazamento decorrente.

Através do comprimento de onda existente em cada amostra poderá ser comparado com o comprimento de onda da amostra derramada e assim poderá ser identificado se a amostra provém do mesmo poço e plataforma para que sejam tomadas as devidas providências. Segue Tabela 5 demonstrando os dados de comprimentos de ondas das amostras analisadas.

Tabela 5: Teste ANOVA - Dados das amostras de petróleo e seus respectivos comprimentos de onda

Amostra		Amostra		Amostra		Amostra		Amostra		Amostra	
Amostra	Amostra	Amostra	Mistura	P19	Amostra						
BP53	Blend	FP	de	Misturas	P19	P19	P19	P53	Pumpo	Pumpo	Pumpo
	P53	Niterói	Poços	P	de				P37	P56	P24
			Niterói	poços							
1530	1490	1530	1520	654	1540	1560	3670	639	639		
1740	1540	1534	2920	620	0	2930	1720	789	1510		
1534	1720	1535	2280	723	0	0	1540	1530	0		
1535	1491	0	0	653	0	0	1716	1560	0		
0	1716	0	0	655	0	0	1724	1720	0		
0	1724	0	0	619	0	0	0	788	0		
0	0	0	0	621	0	0	0	1534	0		
0	0	0	0	0	0	0	0	1535	0		
0	0	0	0	0	0	0	0	1716	0		
0	0	0	0	0	0	0	0	1724	0		

A Tabela 5 mostra os dados encontrados de comprimento de onda dos gráficos realizados, para após serem realizados os testes ANOVA para a verificação da hipótese e confirmar a proveniência das amostras.

Tabela 6: Resultado do teste ANOVA para verificação da hipótese.

ANOVA						
Fonte da						
variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre						
grupos	12956343,16	9	1439593,68	2,21	0,03	1,99
Dentro						
dos						
grupos	58742214,60	90	652691,27			
Total	71698557,76	99				

Onde: SQ é a soma quadrática, gl o grau de liberdade, MQ a média quadrática, F o teste F

Segundo resultado obtido, o F teste é maior que F crítico, portanto as amostras provêm de plataformas diferentes.

A partir disto, sugere-se a elaboração de um banco de dados para a Bacia de Campos, sendo que parte dele se encontra nessa dissertação.

4.2. Procedimento para a caracterização química

Através da impressão digital (*fingerprint*) das amostras de petróleo obtidas no espectrômetro de infravermelho é possível arquivar todas as figuras geradas a partir dos picos de vibração característicos de cada poço de petróleo específico em um banco de dados.

O banco de dados gerado poderá ser disponibilizado e estará acessível ao público de interesse (órgãos ambientais de fiscalização, empresas petrolíferas, etc.).

A Figura 13 apresenta uma forma de procedimento para a identificação da fonte contaminante e das possíveis providências a serem tomadas após a verificação de possíveis contaminações por petróleo.

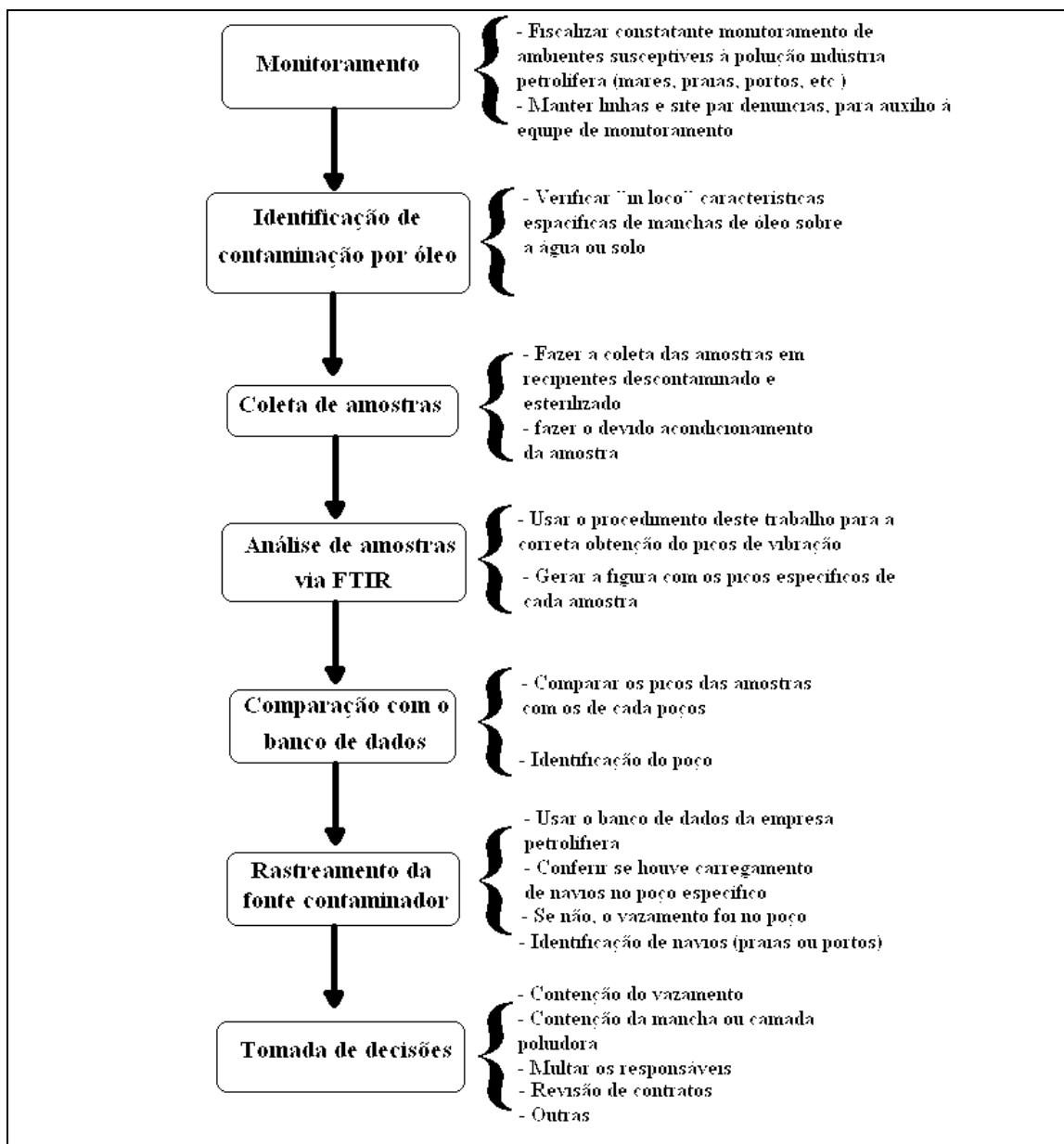


Figura 13: Procedimento para rastreamento da fonte contaminadora de petróleo.

A partir de um banco de dados, o órgão ou empresa responsável pelo monitoramento, após observar um vazamento de petróleo em alto mar, poderá realizar a coleta da amostra, e então analisar em um espectro FTIR e onde através de uma comparação da figura gerada com os arquivos obtidos neste trabalho (banco de dados) onde poderá identificar de qual poço o petróleo vazou.

Dessa forma, poderão ser tomadas as devidas ações para a contenção do vazamento no poço em questão, isso irá reduzir o tempo com a busca e identificação da origem do vazamento.

Outra possibilidade de aplicação da técnica é a rastreabilidade de navios com vazamento de óleo em portos ou em praias. Assim, será identificado o navio que está com vazamento de petróleo, o qual está contaminando o porto ou praia específicos e então, poderão ser tomadas as decisões para contenção do vazamento e multar a empresa responsável pelo navio.

Esta mesma técnica poderá ser usada para poços de petróleo em solo e também em amostras de solo contaminadas por petróleo, mas nesse último caso seria necessário utilizar uma técnica de separação do óleo do solo, para depois realizar as análises descritas nesse trabalho, embora neste trabalho não tenham sido analisadas amostras de poços de fontes terrestres, no caso citado, um novo banco de dados deve ser feito.

Pode-se observar na Figura 14 um mapa com plataformas da Bacia de Campos, onde algumas das amostras de petróleo analisadas nesse trabalho podem ser identificadas, tais como Pampo e Marlim, as demais plataformas não estavam disponíveis na fonte pesquisada.

Observa-se que as plataformas estão localizadas muito próximas uma da outra há uma grande possibilidade de haver contaminação cruzada entre os mesmos, e entre os poços distantes é impossível haver contaminação. Caso isso venha a acontecer, dois óleos vazarem de mais de um poço, o procedimento descrito no trabalho poderá identificar qual a empresa responsável pelo vazamento.

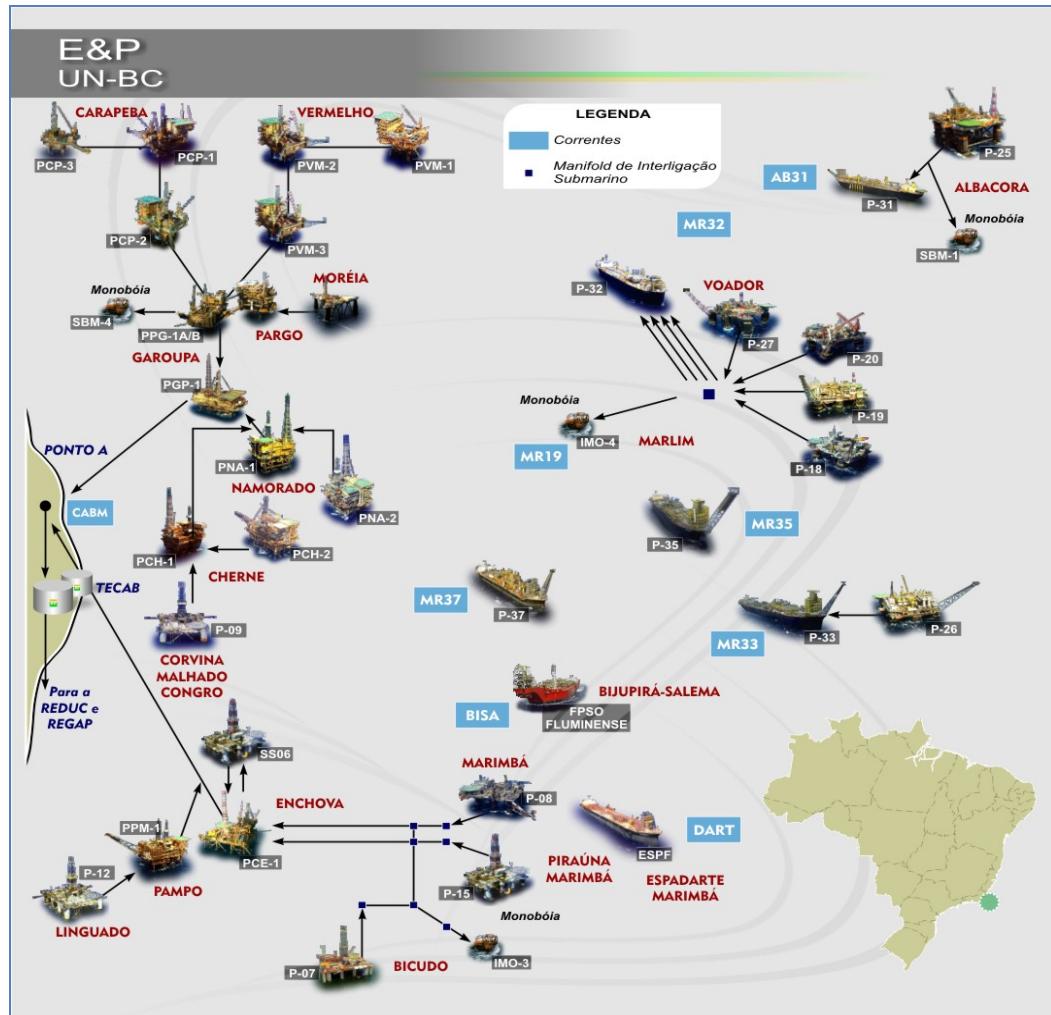


Figura 14: Mapa das plataformas de petróleo da Bacia de Campos (Fonte: Click Macaé (2013)).

Segundo o trabalho de Craig *et al.* (2013), alguns equipamentos utilizados para combater, conter e recuperar um derramamento de óleo no mar, como barreiras de contenção, skimmers e dispersantes químicos.

As barreiras de contenção e os skimmers são utilizados para conter derramamentos de petróleo, bloqueando ou direcionando a mancha para locais estratégicos para que seja reduzida a poluição de áreas de interesse ecológico.

Os dispersantes químicos servem para acelerar o processo de dispersão para a remoção do óleo da superfície quando a remoção mecânica não é possível. Os compostos utilizados são os surfactantes que são moléculas que possuem afinidade com

óleo e agua permitindo que o óleo penetre na água como pequenas partículas que facilmente degrada bactérias naturais.

O método de biodegradação transforma as moléculas xenobióticas em micro-organismos, e a biorremediação utiliza os micro-organismos para detoxificar áreas contaminadas.

Daí então aplicam-se as técnicas para controle de poluição por petróleo, como os citados por:

Santana *et al.* (2010), utilizaram a técnica de bioestimulação, ou seja, na introdução de nutrientes (fertilizantes agrícolas), onde foram testados o NPK (razão Nitrogênio (N):Fósforo (P):Potássio (K) e o OSMOCOTE (razão N:P:K). A área estudada está localizada no rio São Paulo, Bahia, onde são encontrados diversos segmentos da indústria de petróleo, a área apresenta-se comprometida.

No trabalho de Sarubbo *et al.* (2010) a técnica utilizada foi a aplicação de surfactantes microbianos para a remoção de petróleo, onde dois bio surfactantes foram produzidos pelas leveduras *Candida sphaerica* e *C. lipolytica* cultivadas em resíduos industriais.

Rufino *et al.* (2011) em seu trabalho descrevem a aplicação de um biotensoativo de levedura para remoção de metais pesados e de derivados de petróleo em um solo. Os resultados mostraram que o biotensoativo pode ser aplicado na remoção de metais pesados e de derivados de petróleo.

O objetivo do estudo de Rufino *et al.* (2013) foi investigar a aplicabilidade de um bio surfactante por fungos, denominada Rufisan, para a remoção de petróleo em solos contaminados. O tipo de solo e da concentração biotensoativo não exerceu nenhuma influência sobre a taxa de remoção de óleo o que demonstram o potencial do bio surfactante como adjuvante no meio ambiente em processos de descontaminação de derivados de petróleo.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5. CONCLUSÃO

Como já dito anteriormente a segurança do meio ambiente é um dos grandes desafios da indústria petrolífera e os acidentes relacionados tanto à vazamentos quanto a derramamentos de petróleo não são recentes, os impactos ambientais são graves e de grandes dimensões.

Por essas razões levou-se em consideração que as análises foram realizadas para quando houver futuros acidentes esse tempo seja extremamente pequeno para que os impactos não sejam tão graves, que é uma inovação tratando-se de diminuição nos impactos ambientais.

O programa estatístico utilizado verificou a frequência dos componentes escolhidos referente as 10 amostras de petróleo onde foram analisados através do método Diagrama de Pareto e utilizado o teste de Anova para confirmar se as amostras provinham de plataformas diferentes, considerado assim um método satisfatório para o objetivo esperado.

Visto todos os acidentes relacionados com petróleo, há uma grande necessidade de proposta de metodologia para ser utilizada quando os mesmos acontecerem, a técnica de espectroscopia UV utilizada foi realizada de uma forma rápida e de baixo custo utilizando somente matérias não considerados custosos sabendo que será realizado em um tempo relativamente pequeno não levando mais do que dois dias para que se obtenham os resultados finais.

Dentre os métodos utilizados para a realização das leituras, o que obteve custo baixo e a redução do tempo e o que obteve melhor resultado foi o uso do Papel Filtro onde os gráficos obtidos puderam ser analisados de uma forma clara devido a seus resultados sem interferência do material.

Com o banco de dados já preparado previamente haverá uma velocidade para que sejam realizados os reparos aos danos causados, sendo possível acionar a empresa responsável pelo acidente assim que forem obtidos os resultados nas análises realizadas através do método de fingerprint.

5.1. Sugestões de trabalhos futuros

- Completar o banco de dados;
- Aplicar o modelo do monitoramento proposto;
- Ampliar a pesquisa para a análise de poços de petróleo em solo;
- Analisar o petróleo misturado com o solo.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BILIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. A.; LANNES, S.C.; CALARGE, F, A.; FARIAS T, M, B, SANTANA, J, C, C. FTIR characterization of gelatin from chicken feet. **Journal of Chemistry and Chemical Engineering.** v. 6, n. 11, p. 1029-1032, 2012.

ANDRADE NETO, J. L., Projeto Memória. **Revista Petros.** ano VII, n. 75, p. 12-14, 2010.

ANTUNES, A.M.S. **Setores da Indústria Química Orgânica.** n. 1, Rio de Janeiro, p.242, 2007.

BARROS, J.R.M., O mundo do petróleo está mudando. **Jornal O estado de São Paulo,** maio, 2013.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. Vol. 1, 1^a edição, Coleção Livros - Textos, EDUNICAMP, Campinas – SP, 2001, 406p.

BRANCO, P.M.O petróleo, **Serviço Geológico do Brasil.** Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1256&sid=129>> Acessado em 15 julho, 2013.

BRUNSCHWIG, B, S.; LEWIS, N, S.; JACKSON, R. **Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry.** Thermo Nicolet Corporation, 2001.

BUENO, A.F. **Caracterização de Petróleo por Espectroscopia no Infravermelho Próximo.** Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 122f.

CARVALHO JUNIOR, O. A.; MENESSES, P. R.; GUIMARÃES, R. F. Método de identificação espectral (mie): novo classificador baseado no método anova e no spectral correlation mapper (SCM). **Anais do X Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto,** Foz do Iguaçu, p. 1241-1248, abril, 2001.

CASTRO, A.T, NMR and FTIR Characterization of Petroleum Residues: Structural Parameters and Correlations. **Journal of the Brazilian Chemical Society.** v. 17, n.6, p. 1181-1185, 2006.

CELINO, J. J.; TRIGUIS, J.A.; VEIGA, I.G.; QUEIROZ, A.F.S. Biomarcadores e Fingerprints de Hidrocarbonetos nos sedimentos de manguezais na porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Brasileira de Geociênci**a. v. 38. n. 2, p. 186-196, 2008.

CEPA – Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada. Instituto de Física da USP (IFUSP), História - Petróleo, disponível em <<http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/historia.html>> acessado em 10 maio, 2012.

CHAGAS, E.S., RUSSO, S. L., SIMON, V. H. Estimativa da perfilagem em poços de pétroleo utilizando a estatística multivariada. **Simpósio Nacional de Probabilidade em estatística.** São Paulo, 19 ° SINAPE, 2010.

CHUNG, H.; CHOI, H.J.; KU, S.K. Rapid Identification of Petroleum Products by Near-Infrared Spectroscopy. **Bulletin of Korean Chemical Society**. v. 20. n 9. p. 1021-1025. Korea. 1999.

ClickMacaé - Bacia de Campos. Disponível em: <<http://www.clickmacae.com.br/?sec=361&pag=pagina&cod=545>> www.clickmacae.com.br <<http://www.clickmacae.com.br/?sec=361&pag=pagina&cod=545>> Acessado em Setembro, 2013.

COLOMBAROLI, P.L.S. **Sistema de Detecção de Vazamentos em Dutos de Petróleo.** Universidade Federal de Itajubá, 2009.

COSTA, C. M.; LEITE, C.M.; NETO, P.F.R.; ARAÚJO, B.G.; VALENTIM, R.A.M.; GERREIRO, A.M.G. Monitoramento de Plataformas de Poços de Petróleo através de Dispositivos Móveis. **Holos.** v.3. n. 28. p. 60-74. 2012.

COSTA, G. G., Estimativa *bootstrap* para o enviezamento, erro padrão e intervalo de confiança do coeficiente de elasticidade da curva de Pareto. **GEPROS, Gestão da Produção, Operações e Sistemas.** v. 6, n.1, p. 67-82, 2011.

CRAIG, A.P.L.; SENA, E.; MAGALHÃES, L.; KRAUSE.; NEVES, P. R.; SILVA.; M.J. Técnicas de Limpeza de Vazamentos de Petróleo em Alto mar. **Cadernos de Graduação – Ciências Exatas e Tecnológicas**. v.1, n.15. p. 75-85. out. 2012.

D.A ZEMO AND T.E GRAF GEOMATRIX CONSULTANTS, INC e J.E BRUYA FRIEDMAN & BRUYA, INC. **The importance and benefit of fingerprint characterization on site investigation and remediation focusing on petroleim hydrocarbons.**

DELGADO, R. El Diagrama de Pareto. **Revista Virtual de la Universidad Católica de Occidente**. v. 3, 2008

DUARTE, A.S.; RODRIGUES, A.C.A.; ROCHA, E. C. L.; OLIVEIRA, J. L.; SANTOS, M. R. O.; SILVA, T. S. L.; JESUS, M. Acidentes na Plataforma de Petróleo. **Cadernos de Graduação - Ciências exatas e tecnológicas**. v.1. n.15. p. 53-58, 2012.

ENDOKIMOV, I. N.; LOSEV, A. P. Potential of UV-VISIBLE Absorption Spectroscopy for Characterizing Crude Petroleum Oils. **Oil and Gas Business**. University of Oil and Gas. p. 1- 21. 2007.

FARIA, F. D, GONÇALVES.; D. S.; VASCONSELOS, A.P. Determinação quantitativa da Distribuição de Hidrcarbonetos em petróleo e frações pesadas por Cromatografia. **Boletim Técnico da Petrobrás**, Rio de Janeiro, Vol 52, p. 89-97, 2009.

FERRER, C. A. B.; MANTILLA, L. A. N. Detailed Chemical Characterization of Petroleum Middle Fractions by Chemometrics Analysis of their Ultraviolet Spectrum. **Ciencia, Tecnologia y Futuro**. Instituto Colombiano del Petróleo, Colombia. v3. n.3. jan. 2007.

FIOVARANTI, K. L., CELINO, J. J., ROSSI-ALVA, J. C. Isolamento, seleção e identificação de microrganismos degradadores de petróleo e seus derivados em sedimentos de manguezais contaminados. **Cadernos de geociências**. v.9, n.2, 2012.

FORATO, L. A.; FILHO, R. B; OSIRO, D.; BICUDO, T. C. A espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. **Embrapa Instrumentação**. ed. 1. 14 pg. 2010.

FORRESTER, S.; JANIK, L.; LAUGHLIN, M. M. An Infrared Spectroscopic Test for Total Petroleum Hydrocarbon (TPH), In: **19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World**. Australia, 2010.

FRANCO, N.; TAKETANI, R. G.; LEITE, S. G. F.; RIZZO, A. C. L.; TSAI, S. M.; CUNHA, C. D. **Influência do Níquel na Biorremediação de Solo Tropical Multicontaminado com Hidrocarbonetos de Petróleo e na Estrutura da Comunidade Microbiana**. Centro de Tecnologia Mineral, 2010, p. 77.

GALLOTTAA, F. D. C, CHRISTENSENB, J H. Source identification of petroleum hydrocarbons in soil and sediments from Iguaçu River Watershed, Paraná, Brazil using the CHEMSIC method (Chemometric analysis of Selected Ion Chromatograms). **Journal of Chromatography A**, vol. 1235, p. 149-158, 2012.

GRUBER, L.D.A. Ácidos Naftênicos no Petróleo. **Revista Química Nova**. vol. 35, n.7, p. 1423-1433. 2012.

HARRIS, D.C, Análise química quantitativa, 6º edição, Editora LTC, 2005, 876 p.

HELPFER, G.A, FERRÃO, M. F.; FERREIRA, C. V.; HERMES, N. Aplicação de Métodos de Análises Multivariada no Controle Qualitativo de Essências Alimentícias Empregando Espectroscopia no Infravermelho Médio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 4, n. 26, pg. 779-786. 2006.

KHANMOHAMMADI, M.; GARMARUDI, A. B.; GUARDIA, M. L. Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 35, p. 135-149, 2012.

LEAL, M.L, MOURA, M.C.P. Cogeração de energia através do tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos. **Revista Exacta**. v. 5, n.1, p. 133-158, 2012.

LI, M.; CHENG, D.; PAN, X.; DOU, L.; HOU, D.; SHI, Q.; WEN, Z.; TANG, Y.; ACHAL, S.; MILOVIC, M.; TREMBLAY, L. **Characterization of petroleum acids using combined FT-IR, FT-ICR-MS and GC-MS: Implications for the origin of high acidity oils in the Muglad Basin, Sudan**. v. 41, n. 9, p. 959-965, 2010.

LIMA, E. M.; SANTOS. F.; LEONEL, I.; BARBOSA, I.; ANDRADE, M. H.; FONSECA, R.; SILVA, M. J. Transporte e logística do petróleo, Engenharia do

petróleo, Cadernos de Graduação. **Ciências exatas e tecnológicas.** v. 1, n.15, p. 87-93, out, 2012.

LIMA, N. F. W. HIDALGO, P. F. Utilização da Cromatografia Gasosa na Análise e Controle de Qualidade de Combustíveis. **Anais do III Encontro de Ciência e Tecnologia da Faculdade Universidade de Brasília**, 295 p. 2011.

LOPES, W.A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova.** v. 27, n. 4, 2004.

MAGNABOSCO, A. **Pré-sal eleva SP a 3º produtor de óleo e gás do País.** Jornal Estadão. Acessado em julho, 2013.

MARTINS, R.A. **Abordagens quantitativa e qualitativa. Metodologia de pesquisa em Engenharia de Produção e Gestão de Operações.** 2. ed. São Paulo: Elsevier, 2012.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. RESOLUÇÃO nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU nº 053, de 18 de março de 2005, p.58 – 63.

NASCIMENTO, R. C. A. M.; COSTA, A. C. A.; AMORIM, L. V. Desempenho de fluídos argilosos envelhecidos termicamente. **Revista eletrônica de materiais e processos.** vol. 7, p. 205-214, 2012.

NIST – National Institute of Standards and Technology. Livro de Química da Web. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>.

PANÉIA, Z. As 7 ferramentas da Qualidade. Ed. Bookess. p. 22. 2012.

PERMANYER, A., DOUIFI, N., LAHCINI, J., KISTER, J. FTIR and SUVF spectroscopy as an alternative method in reservoir studies. Application to Western Mediterranean oils. **Elsevier** v. 84, ed. 2-3. p. 159-168, 2005.

PERMANYER, A., REBUFA, C., KISTER, B. Reservoir compartmentalization assessment by using FTIR spectroscopy. **Elsevier**. v. 58. p. 464-471, 2007.

PETROBRÁS BRASILEIRO S.A., Exploração e Produção de Petróleo e Gás. Disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/quemsomos/perfil/atividades/exploracao-producao-petroleo-gas/> Acessado em junho, 2013.

PGT - Petroleum Geoscience Technology. Geologia do Petróleo, 2013. Disponível em <http://albertowj.files.wordpress.com/2010/03/geologia_do_petroleo.pdf> Acessado em junho, 2013.

PICCOLI, R.; MEXIAS, A.; FIGUEIRA, R.; MONTEDO, O.; BERTAN. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. - **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, Foz do Iguaçu, Brasil, 17º CBECIMat, 2006.

PINHEIRO, L.P., FERNANDES, P. R. N., CAVALCANTE, R. M., NASCIMENTO, R. F., SOARES, J. B., SOARES, S. A., FREIRE, J. A. K. Polycyclic aromatic hydrocarbons from asphalt binder and characterization. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 20, n. 2 p. 222-228, 2009.

RUIZ, M. R., BUSTAMANTE, I. T., DAGO, N. H., NUÑEZ, A.C., PORRO, D. A multivariate calibration approach for determination of petroleum hydrocarbons in water by means of IR spectroscopy. **Jornal of Chemometrics**. v. 24. p 444-447, 2010.

RUFINO, R. D., LUNA, J.M., MARINHO, C. B. B., FARIA, S. R. M., SARUBBO, L. A. Removal of petroleum derivative adsorbed to soil by biosurfactant Rufisan produced by *Candida lipolytica*. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 109, p. 117-122, 2013.

RUFINO, R. D., RODRIGUES, G. I. B., CAMPOS-TAKAKI, G. M., SARUBBO, L. A., FERREIRA, S. R. M. Application of a Yeast Biosurfactant in the Removal of Heavy Metals and Hydrophobic Contaminant in a Soil Used as Slurry Barrier. **Applied and Environmental soil science**. v. 2011, 7 p. 2011.

SANTANA, C. R., OLIVEIRA, O. M. C., TRIGUIS., J. A. Procedimentos de biorremediação aplicados na limpeza de substrato de manguezal impactados por petróleo. **Plurais**. v. 1, n.1, p 159-177, 2010.

SANTOS, L. A. M.; GOMES, R. E. S.; NOGUEIRA, S. G. S. Tecnologia dos dutos de extração de petróleo. Bolsista de Valor: **Revista de Divulgação do Projeto Universidade Petrobrás e Instituto Federal Fluminense**. v. 2, n.1, p. 239-243, 2012.

SANSONE, E. C. **Economia do Petróleo; Introdução à Engenharia de Petróleo e à Geomecânica**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

SARUBBO, L. A., LUNA, J. M., RUFINO, R. D., FARIA, C. B. B., SANTOS V. A. Production of biosurfactants for application in the removal of hydrophobic contaminants originated by the petroleum industry. **Chemical engineering transactions**. v. 27, 6 p. 2012.

SCAFUTTO, R. D. P. M., FILHO, C. R. S. Espectroscopia de reflectância (VNIR-SWIR) aplicada à detecção e identificação de hidrocarbonetos em substratos contaminados: Uma referência para caracterização de exsudações e vazamentos multiespectrais e hiperespectrais. **Anais XV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto da Universidade Estadual de Campinas**. p.8660-8667, 2011.

SERPA, R. R., Gerenciamento de riscos ambientais. **Desenvolvimento e meio ambiente**. n. 5, p. 101-107, editora UFPR, 2002.

SOUZA, A, M; POPPI, R, J. Experimento didático de Quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

TAY, F. H.; KAZARIAN, S. G. Study of Petroleum Heat-exchanger Deposits with ATR-FTIR Spectroscopic Imaging. **Energy & Fuels**. Imperial College London, p. 4059-4067, junho 2009.

THERMO NICOLET. **Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry**. Disponível em <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> Acesso em 27 abril 2012.

WEST, DONALD M.; HOLLER, F. JAMES; SKOOG, DOUGLAS A. **Introdução aos métodos espectroquímico**. Editora Thomson, 2005, 1124 p.

ANEXOS

ANEXO A: Artigos Submetidos para Revistas Científicas

FARIAS, T. M. B.; CALARGE, F . A.; ALVES, A. D.; SILVA, M. E.; CAZERTA, F , J.; GENNARI, R. F. Utilização do método fingerprint no apoio às práticas de sustentabilidade organizacional. **Exacta** – EP, São Paulo, v. 11, n. 1, p. 23-32, 2013.

ANEXO B: Colaboração na orientação de iniciações científicas

ANÁLISE DE SOLOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL NA GESTÃO DA QUALIDADE DOS PROJETOS. Orientador: Prof. Thiago Michel de Brito Farias; Executor: Graduando em Desenho Industrial Renato de Oliveira Vona (2011).