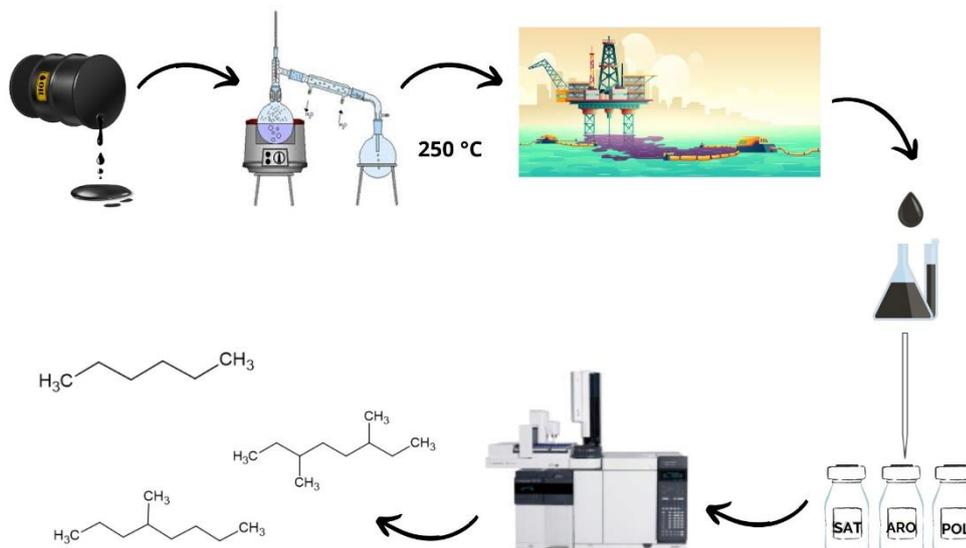


### GRAPHICAL ABSTRACT



**Analysis of the effect of evaporative weathering on the composition of the saturates during an oil spill at sea**

## ANÁLISE DOS IMPACTOS DO INTEMPERISMO POR EVAPORAÇÃO NA COMPOSIÇÃO DE SATURADOS EM CENÁRIOS DE DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO NO MAR

### ANALYSIS OF THE EFFECTS OF EVAPORATIVE WEATHERING ON THE COMPOSITION OF SATURATES IN OFFSHORE OIL SPILL SCENARIOS

Sanny Maria Britto Côgo <sup>1</sup><sup>\*</sup>, Amanda Souza Amaral<sup>1</sup>, Karla Pereira Rainha<sup>1</sup>, Regina Westphal<sup>1</sup>, Rayano Ribeiro Rocha<sup>1</sup>, Elivelton Oliveira Rodrigues<sup>1</sup>, Sandra Aparecida Duarte Ferreira<sup>1</sup> e Eustaquio Vinicius Ribeiro de Castro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Núcleo de Competências em Química do Petróleo - NCQP/Labpetro, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 29075-910 Vitória - ES, Brasil

\* sannyabritto@gmail.com

Artigo submetido em 29/02/2024, aceito em 19/06/2024 e publicado em 20/06/2024.

ORCID – Sanny Maria Britto Côgo: <https://orcid.org/0000-0002-3702-196X>

ORCID – Karla Pereira Rainha: <https://orcid.org/0000-0001-6896-5659>

ORCID – Sandra Aparecida D. Ferreira: <https://orcid.org/0000-0001-9833-4620>

ORCID – Eustaquio Vinicius R. de Castro: <https://orcid.org/0000-0002-7888-8076>

**Resumo:** Neste trabalho foi realizado um estudo sobre o intemperismo de petróleo por evaporação, com o intuito de investigar as alterações do perfil químico da fração de hidrocarbonetos saturados em quatro petróleos por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS). As amostras (AMB1, AMB2, AMB3, AMB5, AMB1Ev, AMB2Ev, AMB3Ev e AMB5Ev) foram caracterizadas quanto à densidade, viscosidade cinemática e dinâmica, ponto de fluidez, teor de enxofre, teor de asfaltenos, número de acidez total e índice de salinidade total. Os compostos saturados analisados por GC-MS foram obtidos pelo fracionamento de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares (SAP). Os resultados do fracionamento apresentam perdas mássicas após a evaporação, correspondendo às variações de 31,58% para AMB1 (pesado), 2,69% para AMB2 (pesado), 2,81% para AMB3 (médio), 4,91% para AMB5 (pesado). Com relação as análises de GC-MS, observou-se que a volatilização dos compostos com as menores massas moleculares foi evidenciada pela redução dos teores de saturados nas amostras evaporadas. O estudo destaca a contribuição da evaporação nas alterações do perfil químico da fração de hidrocarbonetos saturados.

**Palavras-chave:** Derramamento de petróleo; intemperismo por evaporação; hidrocarbonetos saturados e GC-MS.

**Abstract:** In this study was conducted on the weathering of petroleum by evaporation with the aim of investigating the changes in the chemical changes in the chemical profile of the saturated hydrocarbon fraction in four chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The samples (AMB1, AMB2, AMB3, AMB5, AMB1Ev, AMB2Ev, AMB3Ev and AMB5Ev) were characterized with respect to density, kinematic and dynamic viscosity, pour point, sulfur content and asphaltene point, sulfur content, asphaltene content, total acid number and total salinity index. The saturated compounds analyzed by GC-MS were obtained by fractionating the by fractionation of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, and polar compounds (SAP). The fractionation results show mass losses after evaporation corresponding to 31.58% for AMB1 (heavy), 2.69% for AMB2 (heavy), 2.81% for AMB3 (medium), 4.91% for AMB5 (heavy). Regarding the GC-MS analysis it was observed that the volatilization of the compounds with the lowest molecular weights was evidenced by the reduction of the saturates in the evaporated samples. O This study highlights the contribution of evaporation to the changes in the chemical profile of the saturated hydrocarbon fraction.

**Keywords:** Oil spills; evaporative weathering; saturated hydrocarbons and GC-MS.

## 1 INTRODUÇÃO

A exposição do ambiente marinho ao petróleo resulta em impactos imediatos e de longo prazo (Nunes et al., 2021; Singh et al., 2020), além de resultar alterações nas propriedades físicas e químicas devido aos processos de intemperismo (Fingas, 2010). Essas mudanças são predominantemente atribuídas a evaporação e dissolução de compostos orgânicos, além de processos químicos como a foto-oxidação e a biodegradação (Ozhan, 2023; Prince et al., 2016; Wang e Stout, 2007), que desempenham um papel significativo na modificação do perfil químico do petróleo.

O óleo derramado no mar está suscetível aos diversos processos de intemperismo, dentre os de maior impacto estão a evaporação, o espalhamento, a dispersão, a emulsificação, a foto-oxidação e a sedimentação. A magnitude das transformações intempéricas nas moléculas da mancha está intimamente ligada a composição e o volume do óleo e das condições ambientais (Daling et al., 1990) (Figura 1). Em um derramamento no mar, é importante compreender como cada processo de intemperismo de petróleo pode impactar a composição dos hidrocarbonetos presentes no ambiente marinho (Wang et al., 2016; Sørheim et al., 2023).

Figura 1: Intemperismo de petróleo



Fonte: Adaptado de Daling *et al.* (1990).

Stiver e Mackay (1984) desenvolveram uma metodologia de simulação laboratorial em escala de bancada que possibilitou o controle de petróleo intemperizado por evaporação. Os autores demonstraram que as taxas de

evaporação observadas no laboratório eram compatíveis ao processo de evaporação natural em ambiente marinho. Portanto, ficou estabelecido a equivalência entre as temperaturas específicas medidas no topo da destilação (150°C, 200°C e 250°C), correspondentes aos intervalos de tempo-intemperismo de 0,5 a 1 hora, 0,5 a 1 dia e 0,5 a 1 semana, respectivamente. Conforme observado por Daling *et al.* (1990), o estudo conduzido por Stiver e Mackay (1984) evidenciou a dependência significativa entre a taxa de evaporação com a pressão de vapor do óleo, a composição da amostra, a temperatura do oceano e a velocidade do vento.

Gros *et al.* (2014) descreveram a composição de um óleo nas primeiras 24 horas de um derramamento no Mar do Norte. Transferências rápidas de massa de hidrocarbonetos voláteis e solúveis resultaram em perdas de mais de 50% dos hidrocarbonetos  $\leq C_{17}$  em uma mancha de óleo com área inferior a 10 km<sup>2</sup> e espessura inferior a 10  $\mu$ m. Quanto ao brilho do óleo, observou-se uma perda de mais de 50% dos hidrocarbonetos  $\leq C_{16}$  após 1 hora. Os pesquisadores, desenvolveram um modelo de transferência de massa para descrever a evolução da composição química da mancha de óleo e das concentrações de hidrocarbonetos na coluna de água.

O intemperismo por evaporação promove a perda dos componentes mais voláteis, como os alcanos lineares de baixo massa molecular (Fingas, 2010; Saltymakova et al., 2020). Diversas técnicas analíticas têm sido empregadas para a compreensão da complexidade do petróleo e de suas frações em nível molecular (Coutinho et al., 2022; Lima et al., 2023). A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) tem se destacado como uma ferramenta valiosa, permitindo a obtenção de cromatogramas estruturados que distinguem compostos pertencentes a uma mesma classe. Essas informações são fundamentais para mitigar os impactos decorrentes de derramamentos de óleo no ambiente marinho.

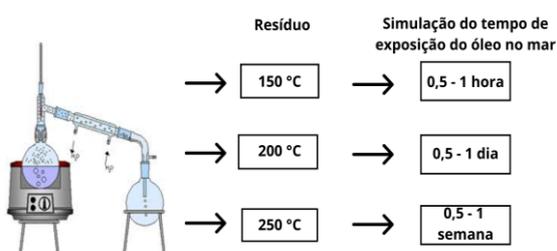
O objetivo do artigo foi estudar o efeito do intemperismo por evaporação na fração de hidrocarbonetos saturados de petróleos originais e óleos intemperizados à 250°C (equivalente à 1 semana de derramamento) por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS).

## 2 PROCESSOS METODOLÓGICOS

### 2.1 Amostras

Quatro amostras de petróleos fornecidas pela Petrobras/Cenpes, da produção *offshore* brasileira, denominadas AMB1, AMB2, AMB3 e AMB5, foram submetidas ao processo de destilação a 250°C no topo da coluna, segundo o método de Stiver e Mackay (1984). Após o processo ilustrado na Figura 2, foram obtidos os óleos intemperizados por evaporação a 250°C, denominados como AMB1Ev, AMB2Ev, AMB3Ev e AMB5Ev, considerados como equivalente às transformações intempéricas de até 1 semana de um derramamento de petróleo no mar (Daling et al., 1990; Sørheim et al., 2023).

Figura 2: Simulação do intemperismo por evaporação.



Fonte: Adaptado de Stiver e Mackay (1984).

### 2.2 Propriedades físico-químicas

As amostras (AMB1, AMB1Ev, AMB2, AMB2Ev, AMB3, AMB3Ev, AMB5 e AMB5Ev) foram caracterizadas quanto à densidade API - ASTM D1250, densidade a 20 °C - ASTM D7242, viscosidade cinemática e dinâmica - ASTM D7242, ponto de fluidez - ASTM D5853A, teor de enxofre - ASTM D4294, teor de

asfaltenos - ASTM D6560, número de acidez total NAT - ASTM D664 e índice de salinidade total IST - ASTM D6470.

### 2.3 Fracionamento SAP

O fracionamento das amostras (petróleo original e óleos intemperizados) foi realizado em coluna de sílica gel 60 (0,063-0200 mm; Merck) ativada a 120°C durante 12 horas. Todos os solventes utilizados foram de grau cromatográfico, adquiridos da Sigma-Aldrich Chemical. As frações SAP foram eluídas com 10 mL de *n*-hexano para os saturados, 10 mL de *n*-hexano/diclorometano (9:1) para os aromáticos e 10 mL de metanol para os polares. Os rendimentos foram calculados em relação à massa inicial (ASTM D2007-19).

### 2.4 GC-MS

As frações de hidrocarbonetos saturados foram analisadas em um cromatógrafo a gás GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu, equipado com uma coluna capilar DB-5ms (30 m de comprimento × 0,25 mm de diâmetro interno × 0,25 µm de fase fixa) com fluxo de gás constante de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>. Uma alíquota de 1 µL da amostra na concentração de 25 mg/mL foi injetada no modo *splitless* (0,45 min a 300 °C). A programação de temperatura da coluna cromatográfica foi de 40 °C por 3 min e depois aumentada para 170 °C com taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>. Em seguida, foi elevada para 300 °C a 4 °C.min<sup>-1</sup> e mantida por 15 min. O espectrômetro de massas com ionização por elétrons (70 eV) operou no modo varredura com faixa de massas de 50–600 Da, temperatura da fonte de ionização de 230 °C, temperatura da interface de 280 °C e corte de solvente de 3 min. O monitoramento das alterações do perfil químico das frações de saturados foi realizado no *m/z* 85 e *m/z* 191, usando o *software Labsolutions GCMS solution* versão 4.20 (Shimadzu).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Simulação de intemperismo por evaporação

A Figura 2 ilustra a destilação de Stiver e Mackay (1984) em cortes de temperatura que apresentam taxas evaporativas equivalentes ao processo em ambiente natural. Segundo os autores, as temperaturas 150°C, 200°C, 250°C, foram definidas como as correspondentes ao tempo-intemperismo de 0,5-1 hora, 0,5-1 dia e 0,5-1 semana, respectivamente (Daling et al., 1990).

Neste trabalho analisou-se somente os petróleos originais e óleos intemperizados por evaporação a 250°C, temperatura de destilação que simulam até 1 semana de exposição da mancha de petróleo derramado na superfície do mar, conforme descrito em Daling *et al.* (1990). A partir da simulação do intemperismo por evaporação em escala de bancada, avaliou-se os efeitos antes e após as transformações intempéricas ao comparar as alterações dos resultados da caracterização físico-química e das análises da fração de saturados por GC-MS.

#### 4.2 Propriedades físico-químicas

As amostras intemperizadas AMB1Ev, AMB2Ev, AMB3Ev e AMB5Ev apresentaram uma redução densidade API em relação aos petróleos originais, aumento na densidade. Conforme observado na Tabela 1.

As densidades dos óleos intemperizados por evaporação, avaliadas a 20°C demonstraram uma tendência ligeiramente superior em relação às amostras originais, sugerindo alterações

discerníveis na composição molecular e na concentração de componentes mais pesados durante o processo de intemperismo. Adicionalmente, observou-se um aumento substancial nas viscosidades dinâmica e cinemática a 50°C nas amostras intemperizadas, indicando uma elevação na viscosidade do petróleo ao longo do tempo.

Também foram notadas variações apreciáveis nas demais propriedades físico-químicas, com o aumento do ponto de fluidez e teores de enxofre e nos asfaltenos. Enquanto os resultados do número de acidez total (NAT) e índice de salinidade total (IST) apresentaram uma diminuição dessas propriedades, refletindo as mudanças nas características do petróleo possivelmente em resposta ao processo de alteração ou degradação.

Os óleos evaporados AMB1Ev e AMB5Ev apresentaram um aumento significativo no teor de asfaltenos (Madeira et al., 2020). Após evaporação houve uma diminuição do IST, o que corrobora com o trabalho de Chimin e colaboradores (2016) que verificaram uma diminuição na concentração de sal durante a destilação atmosférica em que as temperaturas máximas atingidas são 210°C no vapor e 310°C na carga da amostra.

As diferenças demonstradas na Tabela 1, corrobora com a hipótese de que o processo de intemperismo por evaporação de fato altera as propriedades físico-químicas de uma mancha de óleo em deriva na superfície do mar.

Tabela 1: Resultados da caracterização físico-química do conjunto amostral.

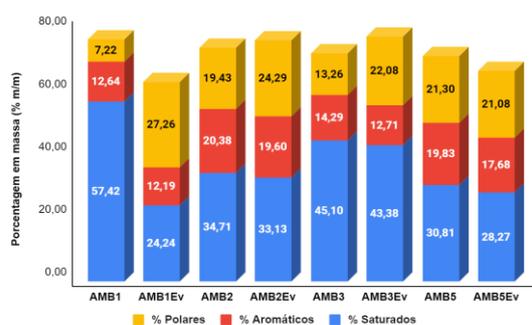
Propriedades físico-químicas	AMB1	AMB1Ev	AMB2	AMB2Ev	AMB3	AMB3Ev	AMB5	AMB5Ev
Densidade API	15,9	13,5	17,7	16,3	30,5	22,6	19,5	16,5
Densidade a 20°C (g.cm <sup>-3</sup> )	0,9600	0,9758	0,9483	0,9573	0,8737	0,9180	0,9372	0,9561
Viscosidade dinâmica a 50°C (mPa.s)	1288,6	5563,6	274,86	691,65	9,0746	65,869	90,302	350,69
Viscosidade cinemática a 50°C (cSt)	1368,9	5813,0	295,7	734,7	10,635	73,260	98,302	374,12
Teor de asfaltenos (%m/m)	6,46	7,56	1,96	-	0,85	< 0,85	3,30	4,54
Teor de enxofre (%m/m)	0,7736	0,7960	0,5811	0,6110	0,3644	0,4445	0,7911	0,8654
Ponto de fluidez (°C)	3,0	9,0	-21,0	-15,0	3,0	9,0	< -36,0	-27,0
Número de acidez total (mg KOH/g)	3,25	2,19	3,99	3,16	0,51	0,95	2,18	1,39
Índice de salinidade total (%m/m)	90,37	0,11	166,43	0,1	72,10	0,11	78,91	0,06

### 4.3 Perfil químico das amostras de óleo

Corroborando com a densidade API o processo de destilação dos petróleos ocasionou a volatilização dos compostos com as menores massas moleculares, observação que foi evidenciada pela redução dos teores de compostos saturados nas amostras evaporadas.

A Figura 3 mostra as perdas mássicas após a evaporação correspondendo às variações a seguir: 31,58% para AMB1 (pesado), 2,69% para AMB2 (pesado), 2,81% para AMB3 (médio), 4,91% para AMB5 (pesado).

Figura 3: Resultado do SAP (%m/m) do AMB1, AMB2, AMB3 e AMB5



Fonte: Autores.

Observou-se que o petróleo AMB1 sofreu a maior perda de saturados (%m/m) em relação aos demais. A evaporação é diretamente afetada pela temperatura do ambiente (Fingas, 2013), justificando a perda dos compostos mais leves como os *n*-alcanos.

### 4.4 Análise por GC-MS

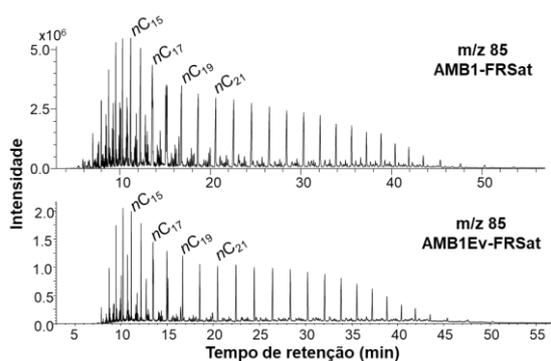
As frações de hidrocarbonetos saturados foram analisadas por GC-MS. Os íons monitorados foram os *n*-alcanos *m/z* 85 (*n*-C<sub>9</sub> até *n*-C<sub>33-34</sub>) e os terpanos *m/z* 191 (Tr23 = terpano tricíclico C23, Tr25 = terpano tricíclico C25 (S/R), Ts = 18α(H)-22,29,30-Tris-nor-neo-hopano, Tm = 17α(H)-22,29,30-Tris-nor-hopano, H29 = 17α,21β(H)30-nor-hopano, H30 = 17α,21β(H)-hopano, H31 = 17α(H)-21β(H)29-homo-hopano(22S-22R), H32 = 17α(H)-21β(H)29-bis-homo-hopano(22S-22R) H33 = 17α(H)-21β(H)29-tris-homo-hopano(22S-22R)).

As Figuras 4, 5, 6 e 7 exibem os cromatogramas referentes aos *n*-alcanos, proporcionando uma comparação entre o petróleo original e o óleo intemperizado por

evaporação, tal que a fração de saturados será representada nas figuras por FRSat.

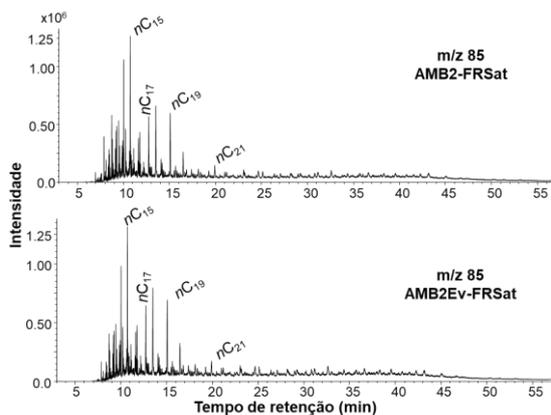
A análise de saturados foram detectados em uma faixa de  $n$ -C9 a  $n$ -C33-34, além dos compostos isoprenóides pristano ( $n$ -C17) e fitano ( $n$ -C18), apresentaram uma distribuição unimodal.

Figura 4: Cromatograma  $m/z$  85 das frações de saturados das amostras AMB1 e AMB1Ev



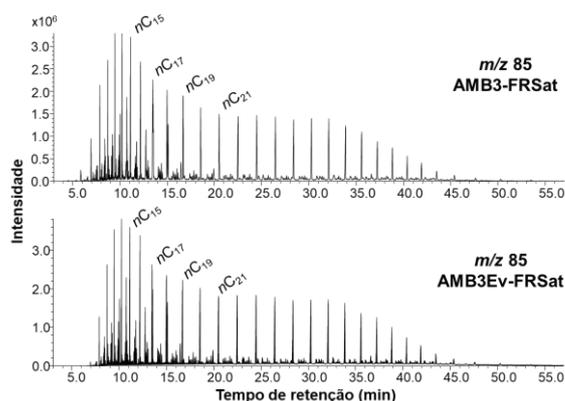
Fonte: Autores.

Figura 5: Cromatograma  $m/z$  85 das frações de saturados das amostras AMB2 e AMB2Ev



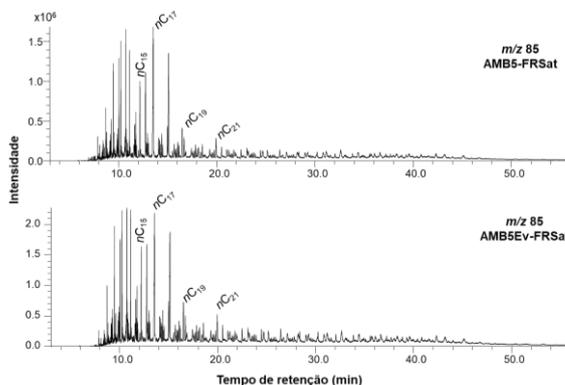
Fonte: Autores.

Figura 6: Cromatograma  $m/z$  85 das frações de saturados das amostras AMB3 e AMB3Ev



Fonte: Autores.

Figura 7: Cromatograma  $m/z$  85 das frações de saturados das amostras AMB5 e AMB5v



Fonte: Autores.

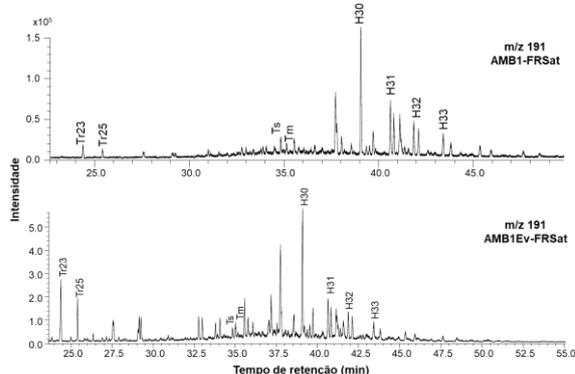
Saltymakova e colaboradores (2020) indicaram que os compostos mais propensos à evaporação são os alcanos lineares de baixa massa molecular ( $\leq n$ -C15). Neste sentido, foi observada uma tendência de diminuição na concentração de  $n$ -alcanos para os petróleos originais e óleos intemperizados, conforme a literatura em estudos que avaliaram a evaporação de óleo derramado no mar (Daling et al., 1990; Lima et al., 2021; Ozhan, 2023; Saltmacova et al., 2020).

É possível observar que as Figuras 4, 5, 6 e 7 mostram uma mistura complexa não resolvida (UCM) podendo ser justificado pelo intemperismo intenso que ocorre entre o petróleo original e o óleo intemperizado por evaporação a 250°C.

Os cromatogramas abaixo (Figuras 8 a 11) são referentes ao  $m/z$  191, que é frequentemente o pico base dos espectros de

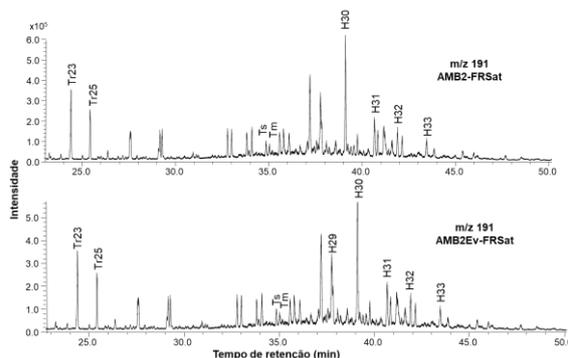
massa de terpanos cíclicos (Yelwa et al., 2022).

Figura 8: Cromatograma  $m/z$  191 das frações de saturados das amostras AMB1 e AMB1Ev



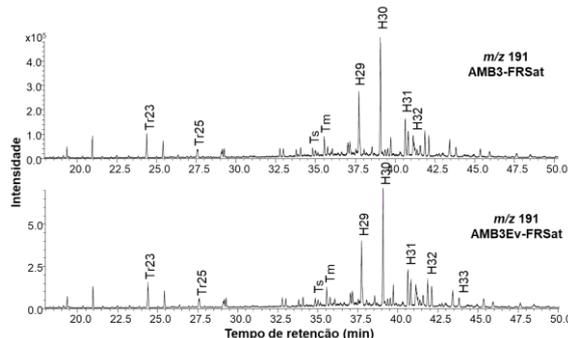
Fonte: Autores.

Figura 9: Cromatograma  $m/z$  191 das frações de saturados das amostras AMB2 e AMB2Ev



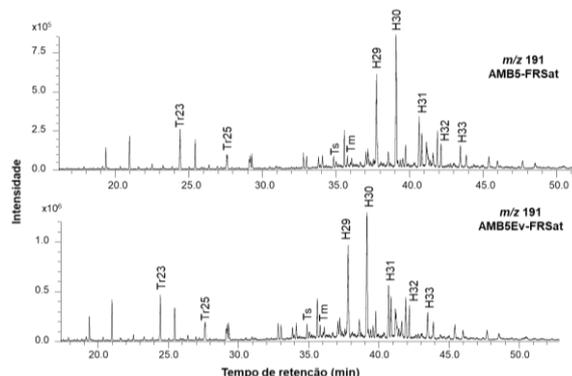
Fonte: Autores.

Figura 10: Cromatograma  $m/z$  191 das frações de saturados das amostras AMB3 e AMB3Ev



Fonte: Autores.

Figura 11: Cromatograma  $m/z$  191 das frações de saturados das amostras AMB5 e AMB5Ev



Fonte: Autores.

De modo geral, os cromatogramas de GC-MS com  $m/z$  191 revelam uma ampla distribuição de terpanos, variando de  $C_{19}$  a  $C_{35}$ . Os terpanos tricíclicos ( $C_{23}$  e  $C_{24}$ ) e os  $\alpha\beta$ -hopanos pentacíclicos ( $C_{29}$  e  $C_{30}$ ) destacaram-se como os mais abundantes neste tipo de fragmentação (Yelwa et al., 2022).

Ao comparar os perfis cromatográficos das amostras AMB1 e AMB1Ev, observou-se que a concentração de alguns compostos sofreu alteração, em especial os compostos Tr23 e Tr25 que tiveram um aumento significativo após o intemperismo por evaporação. Esse perfil não é observado nas demais amostras, as quais apresentaram uma relação de semelhança com o petróleo original.

A distribuição dos terpanos, conhecidos como biomarcadores saturados, são comumente encontrados no petróleo e são amplamente aplicados em investigações da fonte de óleos derramados por correlações com as possíveis fontes, uma vez que são resistentes a processos de intemperismo (Arekhi et al., 2021). Em um outro estudo, Lima e colaboradores (2021) analisaram ao longo de 7 meses sob clima tropical que esses biomarcadores são quase que inalterados pelos efeitos do intemperismo, sugerindo que tais resultados podem ser usados com confiabilidade na identificação de origem.

Os terpanos são amplamente utilizados como biomarcadores devido sua

estrutura molecular estável, que explica sua capacidade de resistir aos processos intempéricos. Sua distribuição nas amostras do óleo derramado permite indicar as condições de formação dos reservatórios do petróleo original. Portanto, os terpanos são biomarcadores e moléculas de interesse ambiental, pois auxiliam na indicação da bacia sedimentar de origem, enquanto também contribuem com informações sobre quais eram as condições do ambiente em que ocorreu o derramamento (Yelwa et al., 2022).

## 5 CONCLUSÃO & PERSPECTIVAS

Os resultados apresentados deste estudo demonstraram que o processo de evaporação promoveu mudanças significativas nas propriedades físico-químicas dos óleos analisados. Apesar dessas alterações, a caracterização molecular demonstrou que os óleos evaporados mantêm as semelhanças com as dos petróleos originais, o que possibilita sua identificação em casos de derramamento.

Em consonância com a literatura e com base nos resultados de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS), observou-se que a evaporação impactou de maneira substancial os hidrocarbonetos saturados de menor massa molecular, com destaque para o AMB1, de densidade API de 15,3, como os n-alcanos, e ocasionou modificações nos terpanos.

Essa análise fornece informações essenciais sobre as alterações da composição química dos petróleos em decorrência do processo de intemperismo por evaporação. Contudo, é imprescindível desenvolver forma de integrar as técnicas cromatográficas para compreender a dimensão dos impactos do intemperismo por evaporação nas frações de saturados e demais moléculas ambientalmente relevantes, visando elevar o nível de conhecimento preditivo com base nas possíveis interações ambientais e efeitos desse fenômeno sobre o comportamento da mancha de óleo no mar.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do NCQP/LABPETRO, UFES, FAPES, CAPES e PETROBRAS/CENPES.

## REFERÊNCIAS

Fingas, M. F. Handbook of Oil Spill Science and Technology: prevention, response, and clean up. 1ª Ed. Oxford: Elsevier, 2010.

Lima, Bárbara D.; Martins, Laercio L.; Pereira, Vinicius B.; Franco, Danielle, M M.; Santos, Iignes R.; Santos, Jandyson M.; Vaz, Boniek G.; Azevedo, Debora A.; Cruz, Georgiana F. Weathering impacts on petroleum biomarker, aromatic, and polar compounds in the spilled oil at the northeast coast of Brazil over time. **Marine Pollution Bulletin**, v. 189, p. 114744, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114744>

Coutinho, Dayane M.; França, Daniela.; Vanini, Gabriela.; Gomes, Alexandre O.; Azevedo, Debora de Almeida. Understanding the molecular composition of petroleum and its distillation cuts. **Fuel**, v. 311, p. 122594, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122594>

Fingas, M. F. Modeling Oil and Petroleum Evaporation. **Journal of Petroleum Science Research**, v. 2, n. 3, p. 104-115, 2013. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00212-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00212-1)

Daling, P.S., Brandvik, P.J., Mackay, D., Johansen, O. Characterization of Crude Oils for Environmental Purposes. **Oil & Chemical Pollution**, v. 7, p. 199-224, 1990. [https://doi.org/10.1016/S0269-8579\(05\)80027-9](https://doi.org/10.1016/S0269-8579(05)80027-9)

Ozhan, Koray. How weathering might intensify the toxicity of spilled crude oil in marine environments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n.

44, p. 99561-99569, 2023.

<https://doi.org/10.1007/s11356-023-29368-x>

Saltymakova, Diana; Desmond, Durell S., Isleifson, Dustin; Firoozy, Nariman; Neusitzer, Thomas D.; Xu, Zhantang; Lemes, Marcos; Barber, David G.; Stern, Gary A. Effect of dissolution, evaporation, and photooxidation on crude oil chemical composition, dielectric properties and its radar signature in the Arctic environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 151, p. 110629, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110629>

Singh, Harpreet; Bhardwaj, Neha; Arya, Shailendra. Kumar; Khatri, Madhu. Environmental impacts of oil spills and their remediation by magnetic nanomaterials. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 14, p. 100305., 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100305>

Nunes, Beatriz Zachello; Zanardi-Lamardo Eliete; Choueri, Rodrigo Brasil; Castro, Italo Braga. Marine protected areas in Latin America and Caribbean threatened by polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Pollution**, v. 269, n. 15, p. 116194, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116194>

Stiver, Warren; Mackay, Donald.

Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures. **Environmental science & technology**, v. 18, p. 834-840, 1984. <https://doi.org/10.1021/es00129a006>

Prince, Roger C.; McFarlin, Kelly M.; Butler, Josh D.; Febbo, Eric J.; Wang, Frank C. Y.; Nedwed, Tim J. The primary biodegradation of dispersed crude oil in the sea. **Chemosphere**, v. 90, p. 521-526, 2013

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.08.020>

Gros, Jonas; Nabi, Deedar; Würz, Birgit; Wick, Lukas, Y.; Brussard, Corina P. D.; Huisman, Johannes; Meer, Jan R. Van der; Reedy, Christopher M.; Arey, Samuel. First day of an oil spill on the open sea: Early mass transfers of hydrocarbons to air and water. **Environmental science & technology**, v. 48, n. 16, p. 9400-9411, 2014. <https://doi.org/10.1021/es502437e>

Wang, Zhendi; Yang, Chun, Yang, Zeyu, Brown, Carl E., Hollebhone, Bruce P., Stout, Scott A. Petroleum biomarker fingerprinting for oil spill characterization and source identification. **Standard handbook oil spill environmental forensics**, p. 131-254, 2016.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803832-1.00004-0>

Sørheim, K. R.; Hellstrøm, K. C.; Bakken, O. M.; Pettersen, T. A. Weathering properties and behaviour at sea. SINTEF report: SINTEF ISBN 978-82-7174-456-4, 2023.

ASTM Method D1250-08. Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables. **ASTM international**, West Conshohocken, PA, 2008.

ASTM Method D7242. Standard Practice for Field Pneumatic Slug (Instantaneous Change in Head) Tests to Determine Hydraulic Properties of Aquifers with Direct Push Groundwater Samplers. **ASTM international**, West Conshohocken, PA, 2006.

ASTM Method D5853. Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils. **ASTM international**, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM Method D4294-16. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive

X-ray Fluorescence Spectrometry. **ASTM international**, West Conshohocken, PA; 2016.

ASTM Method D6560. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum Products. **ASTM international**, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM Method D664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. **ASTM international**, West Conshohocken, PA, 2018.

ASTM Method D6470-99 (reapproved in 2020). Standard test method for Salt in crude oils (potentiometric method). **ASTM international**, West Conshohocken, PA, 2020.

ASTM Method D2007-19. Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method. **ASTM international**, West Conshohocken, PA, 2019.

Madeira, Natã Carlos, Rainha, Karla Pereira, Mendonça, Janur, Lacerda Jr., Valdemar, Chinelatto Jr., Luis. S., de Menezes, Sonia. M.; Porto, Christiane F. C.; Pinto, Fernanda E.; Filgueiras, Paulo Roberto; Romão, Wanderson; Neto, Alvaro Cunha. Study of the influence of resins on the asphaltene aggregates by <sup>1</sup>H DOSY NMR. **Energy & Fuels**, v. 34, p. 5679-5688, 2020.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00333>

Chimin, Roberta Quintino Frinhani.; de Castro, Eustaquio Vinicius Ribeiro.; Lima, Tamires Aliprandi.; Machado, Flora Gomes.; Gomes, Alexandre de Oliveira.; Guimarães, Regina Célia. L.; Malacarne, Majorie Mara. Development of method for monitoring of chloride release in the oil

refining processes. **Petroleum Science and technology**, v. 34, p. 726-731, 2016.  
<https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1163396>

Arekhi, Marieh.; Terry, Leigh G.; John, Gerald F.; Clement, T. Prabhakar. Environmental fate of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill residues over the past 10 years. **Science of The Total Environment**, v. 791, p. 148056, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148056>

Yelwa, Nura Abdulmumini; Mustapha, Khairul Azlan; Opuwari, Mimonitu; Aziz, Azharuddin Abd. Biomarkers, stable carbon isotope, and trace element distribution of source rocks in the Orange Basin, South Africa: implications for paleoenvironmental reconstruction, provenance, and tectonic setting. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, p. 1-33, 2022.  
<https://doi.org/10.1007/s13202-021-01317-9>