

Relatório Gerencial
Julho/2020 a dezembro/2021
Processo 2018/00531-0

**Caracterização e Descontaminação de Cascalho
de Perfuração de Poços de Petróleo
(GERÊNCIA TÉCNICA - CENPES-PDDP- FCE)**

PT-101.01.1811 - SAP 4600586287 – ANP nº 21401-5

Equipe envolvida:

- Luciana da Cunha Costa (Coordenadora UEZO)
- Mônica Regina da Costa Marques (UERJ)
- Andreia Silveira Freire Soares
- Andressa Caroline Perrou de Souza
- Caroline Felix Pacheco
- Edgard Figueira tavares Bastos
- Eduardo Castello Branco
- Jéssica Cunha dos Santos
- Victor Hugo Calderari
- Tiago Carvalho

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	4
2. ATUALIZAÇÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1. Determinação da concentração de metais nas amostras de cascalhos	13
2.1.1. Problemática relacionada a digestão parcial ou digestão total	13
2.1.2. Relação entre o método de digestão das amostras e biodisponibilidade dos metais	17
2.1.3. Concentração de metais tóxicos em amostras de cascalhos e sedimentos	22
2.2. Avaliação das metodologias para determinação do teor de Hidrocarbonetos Totais e Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	27
3. METODOLOGIA	34
3.1. Recebimento e preparo das amostras	34
3.2. Caracterização química das amostras de cascalhos	35
3.2.1. Determinação do teor de metais	36
3.2.1.1. Digestão das amostras de cascalhos	36
3.2.1.2. Validação de metodologia analítica de determinação do teor de metais nas amostras de cascalhos	37
3.2.2. Análise elementar CHNS das amostras de cascalhos	38
3.2.3. Determinação do teor de Carbono Orgânico Total nas amostras de cascalhos	39
3.2.4. Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	39
3.2.5. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1. Determinação da concentração de metais nas amostras de cascalho	44
4.2. Determinação do teor de CHNS nas amostras de cascalhos	53
4.3. Determinação do teor de Carbono Orgânico Total nas amostras de cascalhos	58

4.4. Determinação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	60
4.4.1. Avaliação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	61
4.4.2. Relação da mistura complexa não resolvida com hidrocarbonetos resolvidos de petróleo	63
4.5. Determinação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	65
5. CONCLUSÃO	70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
APÊNDICE 1	78
APÊNDICE 2	84

1. INTRODUÇÃO

As atividades de perfuração associadas com exploração e produção de O&G geram uma grande quantidade de resíduos. O aumento crescente da produtividade e a construção de poços progressivamente mais profundos, cenário típico da exploração de pré-sal brasileiro, têm sido responsáveis pelo aumento considerável da quantidade de resíduos gerados. Por outro lado, as leis ambientais são cada vez mais exigentes quanto as opções de descarte destes resíduos.

Os principais resíduos da atividade de perfuração de poços e que são descartados no ambiente marinho são:

- Cascalho: fragmentos, independentes de sua granulometria, resultantes da perfuração da rocha para a construção do poço. Além do componente mineral inerente da(s) rocha(s) que o compõe(m), o cascalho está associado ao fluido de perfuração empregado. São materiais de composição intrinsecamente muito variável, o que exige uma quantidade enorme de amostras analisadas para um mapeamento preciso (Page et al., 2003).
- Fluidos gastos de base aquosa: nesta categoria encontram-se fluidos de perfuração e complementares usados nas operações. Quando o reaproveitamento destes fluidos se torna inviável, ao término da atividade, estes são descartados no mar se atenderem aos requisitos estabelecidos.

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos e, por vezes, gases, que podem assumir aspecto de suspensão, dispersão coloidal ou até mesmo uma emulsão, dependendo da composição química e do estado físico dos seus componentes (Lomba, 2010). São responsáveis por diversas funções na etapa da perfuração, dentre elas: transportar o cascalho da perfuração para a superfície, equilibrar as pressões subsuperficiais da formação e evitar fluxos indesejáveis e gás e óleo (Thomaz, 2001). Fluidos complementares são os demais fluidos que não são de perfuração. São empregados tanto na etapa de perfuração quanto nas demais etapas do ciclo de vida dos de poços.

Há dois tipos primários de fluidos de perfuração, que também definem o tipo de cascalho: (IOGP, 2016):

- Fluido de Perfuração de Base Aquosa (FPBA): São misturas de argilas, polímeros orgânicos naturais e sintéticos, adensantes e outros aditivos dissolvidos ou suspensos em água doce, água do mar, salmoura, salmoura saturada dentre outros veículos.
 - FPBA base glicerina (ou fluido multifuncional): são misturas de glicerina, polímeros orgânicos naturais e sintéticos adensantes e outros aditivos.
- Fluido de Perfuração de Base Não Aquosa (FPBNA): São emulsões inversas, nas quais a fase contínua é uma base orgânica não aquosa (insolúvel em água) constituída de matéria orgânica (parafinas, olefinas, ésteres ou outros compostos orgânicos hidrofóbicos). A fase interna é formada por salmouras saturadas, como soluções de cloreto de sódio ou de cálcio.

Alguns estudos têm descrito que fluidos e cascalhos da perfuração descartados diretamente nos ambientes marinhos se acumulam sobre o fundo marinho. Este acúmulo causa impactos negativos por alterar as propriedades físicas e a composição química do sedimento (IOGP, 2016; Veiga, 2010). Tais impactos, dependendo da magnitude, podem resultar em mudanças na superfície e topografia do sedimento, na distribuição granulométrica e na mineralogia das partículas. Os FPBNA não são descartados diretamente no mar. Contudo, uma fração remanescente aderida ao cascalho pode ser, indiretamente, descartada no mar.

A presença de metais, como o bário proveniente da baritina utilizada como adensante dos fluidos de perfuração podem impactar negativamente no ecossistema marinho. Os poluentes orgânicos persistentes como hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) também merecem especial atenção e precisam ser constantemente monitorados nos cascalhos.

Os impactos ambientais negativos mais relatados do descarte de cascalhos no mar são:

- Destino e persistência do material sólido e dos produtos químicos presentes nos fluidos de perfuração no assoalho oceânico;
- Toxicidade das substâncias químicas presentes nos fluidos de perfuração para as comunidades marinhas bentônicas;
- Alteração da granulometria dos sedimentos marinhos;
- Soterramento das comunidades marinhas bentônicas;

- Depleção de oxigênio no sedimento, devido a biodegradação de compostos orgânicos presentes, notadamente nos fluidos de base não aquosa.

A atividade de perfuração marítima tem sido objeto de regulamentação ambiental específica em diversos países. (Fornasier, 2017; Brasil, 2018). No Brasil, o tema vem sendo tratado há quase duas décadas, mas algumas mudanças no modelo de gestão ocorreram ao longo do tempo.

A partir de 2013, as diretrizes vigentes para a Petrobras sobre o uso de fluidos e o descarte de fluidos e cascalho no mar exigiam o monitoramento destes resíduos com a utilização de ensaios ecotoxicológicos e químicos. Com base nos resultados de monitoramento, esses materiais poderiam ser descartados no mar ou encaminhados para destinação em terra.

Em janeiro de 2018 foi publicada Instrução Normativa IBAMA/2018 Nº 01 (BRASIL, 2018), doravante IN 01/2018, que regulamentou a atividade para todos os operadores no Brasil. Apesar de ter sido suspensa em julho de 2019, agregou diversas melhorias do processo regulatório, particularmente para o Monitoramento de Fluidos e Cascalho. No entanto, a IN 01/2018 proibiu o descarte em águas marinhas dos cascalhos gerados e dos fluidos aquosos utilizados nas fases de reservatório (ou zona produtora) dos poços, restrição que teria entrado em vigor a partir de setembro de 2019. A Tabela 1 apresenta, resumidamente, as considerações sobre os aspectos regulatórios aplicáveis ao uso de fluidos e descarte dos cascalhos de perfuração no mar, de acordo com a IN 01/2018.

Durante este interstício da lei, foram emitidas diretrizes para o uso e descarte de fluidos de perfuração e cascalhos, fluidos complementares e pastas de cimento. As diretrizes estão estabelecidas no documento SEI 5533803, integrante do despacho 5540547/2019-GABIN, emitido em 22/07/2019 no âmbito do Processo 48610.006818/2018-11 (IBAMA, 2019a).

Atualmente, as diretrizes supracitadas são as que estão vigentes no Brasil. Destaca-se sua natureza provisória e a necessidade de revisão por meio de discussão tecnicamente orientada com a sociedade civil. Para tal, a caracterização físico-química deve ser considerada uma ação de grande importância para inferir o grau de contaminação destes resíduos. Sabe-se que a composição química dos cascalhos é muito variada, dependendo do local de origem, zona não produtora ou zona produtora de óleo, composição da rocha (carbonática ou arenítica), fluido usado no processo de perfuração desta rocha, tempo de uso deste fluido, dentre outras variáveis.

Tabela 1: Condições de descarte em águas marinhas conforme a IN 01/2018 – IBAMA.

Fluido de base aquosa (FPBA)	Fluido de base não aquosa (FPBNA)
Cascalho de fluido base aquosa e de fluidos complementares	Cascalhos com fluido base não aquosa aderido
<p>Controle do aditivo</p> <p>Baritina: - Concentração máxima de cádmio (3 mg/kg) e mercúrio (1 mg/kg)</p>	<p>Controle do aditivo</p> <p>Baritina: Concentração máxima de cádmio (3 mg/kg) e mercúrio (1 mg/kg);</p>
<p>Anotar a concentração dos metais:</p> <p>Al, As, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, V e Zn</p>	<p>Anotar a concentração dos metais:</p> <p>Al, As, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, V e Zn</p>
<p>Controle do descarte:</p> <p>Ausência de óleo livre (teste de iridescência - brilho estático);</p> <p>Ecotoxicidade aguda $CL_{50-96h} \geq 30.000$ mg/kg da FPS;</p> <p>HPAS máximo < 10 mg/kg;</p> <p>Análise de propriedades físico-químicas dos fluidos e cascalhos descartados (densidade, salinidade, pH, temperatura e metais);</p> <p>Vazão máxima de descarte 159 m³/h (1000 bbl/h)</p>	<p>Controle do descarte:</p> <p>O descarte de fluido base não aquosa não é permitido;</p> <p>Ausência de óleo livre (teste de brilho estático);</p> <p>Proibido o descarte de cascalho e fluido em contato com a fase de reservatório;</p> <p>HPAS máximo < 10 mg/kg;</p> <p>Avaliação do potencial de biodegradabilidade da base orgânica (método anaeróbico 275 dias);</p> <p>Ecotoxicidade aguda $CL_{50-96h} \geq 30.000$ mg/kg da FPS; (fração particulada suspensa)</p> <p>Ecotoxicidade em sedimento marinho (10 dias) de cada lote de base orgânica de fluidos base não aquosa deve ser igual ou menos tóxica que a padrão de olefinas internas C₁₆-C₁₈ ou éster (conforme EPA);</p> <p>Ecotoxicidade em sedimento marinho (4 dias) deve ser igual ou menos tóxico que o padrão das olefinas internas C₁₆-C₁₈ ou éster (conforme EPA);</p> <p>Teor de base orgânica aderida aos cascalhos limitada a 6,9% (com previsão de redução a 4,5% a partir de 07/21) no caso de n-parafinas, olefinas internas (IO's), olefinas alfa-lineares (LAO), polialfaolefinas (PAO) - (Olefinas internas C₁₆-C₁₈) e fluidos a base de óleo mineral tratados ou de 9,4% de base orgânica no caso de ésteres, éteres e acetais (C₁₂-C₁₄ ou C₈);</p>

	Análise de propriedades físico-químicas dos fluidos (densidade, salinidade, temperatura e metais) e cascalhos descartados (metais).
	Base orgânica: HPAs máximo < 10 mg/kg; Ecotoxicidade em sedimento marinho (10 dias) igual ou menos tóxico que o padrão de olefina interna C ₁₆ -C ₁₈ ou éster (conforme definido pela EPA); Potencial de biodegradabilidade igual ou maior que a da olefina interna C ₁₆ -C ₁₈ (método anaeróbico 275 dias). Produtos componentes: Fica proibido o uso de produtos restritos por legislação, óleo diesel, lignosulfonato de cromo, lignosulfonato de ferrocromo, ligas de ferrocromo e brometo de zinco (ZnBr ₂). Ecotoxicidade aguda; CL _{50-96h} > 30.000 mg/kg da FPS (fração particulada suspensa).

Esta caracterização é uma etapa preliminar essencial na definição de estratégias mais adequadas de tratamento e manejo destes resíduos, além de ser uma etapa fundamental na avaliação constante do impacto ambiental relacionado ao descarte destes materiais.

Este projeto tem como objetivo fornecer subsídios para o aperfeiçoamento da gestão ambiental da atividade de construção de poços marítimos por meio da análise crítica integrada dos dados de monitoramento de fluidos e cascalho de perfuração de petróleo. Para consecução deste objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Analisar criticamente as tecnologias disponíveis na literatura, em revistas especializadas nacionais e internacionais e patentes; para descontaminação e descarte de resíduos com propriedades similares aos cascalhos e fluidos de perfuração de poços de petróleo;
- Fazer a caracterização química dos parâmetros estabelecidos na IN 01/2018 metais, hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), teor de carbono orgânico total (COT) e análise elementar (CHNS) - dos cascalhos e dos fluidos de perfuração (virgens e reciclados) e de seus respectivos aditivos gerados nas diferentes fases de exploração de petróleo realizadas pela Indústria de óleo e gás;
- Fazer um estudo preliminar da biodisponibilidade em meio salino, avaliando os compostos que são solubilizados em solução salina, bem como sua comparação com os extratos solubilizado de resíduos sólidos, conforme NBR 10.006/2004) dos cascalhos gerados nas diferentes fases de exploração de um poço de petróleo realizadas pela Indústria de óleo e gás;
- Consolidar dados, gerados neste projeto e de outros de interesse da Indústria de óleo e gás, do monitoramento de fluidos e cascalho a partir da implementação da IN 01/2018 e analisá-los criticamente de forma integrada;
- Realizar um estudo estatístico através da análise dos principais componentes (PCA) e da estatística descritiva de modo a se conhecer melhor estes resíduos.

Para acompanhamento da Petrobras, serão entregues três relatórios gerenciais, a saber:

- **Primeiro relatório** - ao final do mês 12: revisão bibliográfica incluindo o estado da arte em descontaminação de resíduos similares a cascalhos e fluidos de perfuração. Resultados das análises de caracterização química e dos ensaios

de biodisponibilidade em meio salino de 100 amostras. Este relatório já foi entregue.

- **Segundo relatório** - ao final do mês 30: Resultados das análises de caracterização química de 72 cascalhos fornecidos e de interesse da Petrobras;
- **Terceiro relatório** - ao final do mês 48: Resultados das análises de caracterização química e dos ensaios de biodisponibilidade em meio salino de amostras fornecidas pela indústria de óleo e gás e Mapeamento das caracterizações químicas de todos os cascalhos e fluidos de perfuração de interesse da indústria de óleo e gás, com o objetivo de se determinar quais são e a origem dos principais componentes responsáveis pela contaminação deste tipo de resíduo.

Apresentação do Segundo Relatório Gerencial

Este relatório tem como objetivo apresentar as atividades desenvolvidas durante os 30 primeiros meses do projeto. Apesar da pandemia que exigiu um rodízio dos usuários nos laboratórios e o atraso na entrega dos produtos importados (padrões), foram caracterizadas todas as 72 (setenta e duas) amostras de cascalhos: 62 de perfuração com fluido aderido e 10 de reservatório com fluido aderido, entregues até novembro de 2021. As amostras de cascalhos recebidas são provenientes de duas fontes distintas, a saber:

Grupo 1: 42 amostras de cascalhos de contraprova das plataformas. Estas amostras são coletadas aleatoriamente;

Grupo 2: 30 amostras de cascalhos coletadas em apenas dois poços (10 do poço Jubarte 59D e 20 do poço Marlim Sul 239H), em diferentes profundidades. Neste caso, os fluidos utilizados na perfuração também foram fornecidos e serão analisados no terceiro ano de projeto.

Para facilitar a discussão, as amostras foram agrupadas por:

- tipo de fluido aderido - FPBNA, FPBA e FMULT (FPA a base de glicerina);
- por tipo de rocha do poço (arenítica ou carbonática)
- por tipo de poço (apenas para as amostras provenientes de um mesmo poço: Jubarte 59D (ou apenas Jubarte ou JUB) e Marlim Sul 239 H (ou apenas Marlim Sul ou MLS)

As análises químicas realizadas foram:

- Caracterização de metais e metalóides por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e Geração de hidretos (VGA) seguindo a metodologia EPA 7471 (para Hg) e EPA 3052 e EPA 6010 (para os demais elementos);
- Teor de CHNS por análise elementar;
- Teor de carbono orgânico total (COT) por análise de carbono orgânico total com acessório para amostras sólidas SSM;
- Teor de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama, seguindo a metodologia EPA 8015;
- Teor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) por cromatografia em fase gasosa acoplada com detector de massas seguindo a metodologia EPA 8270;

Este relatório também irá apresentar uma atualização bibliográfica com base em artigos científicos, dos principais métodos utilizados na caracterização físico-química dos cascalhos de perfuração contaminados com fluidos.

2. ATUALIZAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Mundialmente, a quantidade de cascalhos produzidos nas atividades de exploração e produção de óleo e gás offshore é crescente, o que pode ser justificado considerando a constante perfuração de novos poços, associada à perfuração de poços com geometria complexa e diferentes tipos de formações (Pereira et al., 2013). A legislação ambiental de vários países vem estabelecendo normas para o descarte desses cascalhos de perfuração no mar com o objetivo de reduzir os impactos ambientais relacionados a esta ação. Diversos pesquisadores têm agregado esforços com o objetivo de estudar novas estratégias de gerenciamento e tratamento desses resíduos. A literatura também apresenta uma série de estudos envolvendo a caracterização físico-química e ecotoxicológica desses resíduos. Essa etapa é fundamental, principalmente na definição de estratégias de tratamento e destinação segura destes resíduos.

De uma forma geral, os contaminantes presentes nos cascalhos podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos. Os cascalhos podem conter altas concentrações de sais de cloreto, especialmente se a formação subjacente da rocha perfurada for evaporita, uma rocha impermeável frequentemente associada a presença de hidrocarbonetos (Ayati et al., 2019). De acordo com Calçada et al. (2015), as atividades de perfuração de formações rochosas salinas geram cascalhos de sal que tendem a se dissolver nos fluidos de base aquosa causando alterações nas propriedades reológicas desses fluidos, acúmulo dessas rochas salinas no fundo dos poços, enfraquecimento e colapso desses poços. Sørheim (2000) afirma que testes de lixiviação demonstram que os íons Na e Cl são muito mais facilmente extraídos de fragmentos de cascalhos de perfuração do que solos agrícolas e a aplicação de grandes volumes de cascalhos no solo pode causar o transporte destes íons para águas doces.

Dentre as caracterizações físico-químicas dos cascalhos apresentados na literatura estão: análise granulométrica, determinação da densidade aparente, análise morfológica, caracterização mineralógica, teor de água, pH, condutividade, teor de óleos e graxas, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Carbono orgânico total (COT), análise elementar, teor de base orgânica aderida, teor de metais pesados, teor de ânions, concentração de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) e testes de toxicidade.

Neste trabalho será feita uma discussão acerca da determinação do teor de metais em amostras de interesse da indústria de petróleo abordando a problemática

relacionada à digestão das amostras antes desta determinação, avaliação da concentração de HTP e HPAs nestas amostras.

2.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS DE CASCALHOS

A presença de íons metálicos nas matérias-primas utilizadas na preparação de fluidos como barita e bentonita, fluidos, cortes e sedimentos podem causar danos ambientais se esses íons estiverem na forma solúvel e biodisponível (Neff, 2008).

A análise dos íons metálicos dessas amostras é feita por meio de técnicas analíticas que se baseiam nos fenômenos de absorção e emissão atômica, entre os quais a Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS), atomização eletrotérmica empregando forno de grafite (GF-FAAS), Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/OES) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

O objetivo preliminar de um programa de monitoramento de rotina para avaliações de risco, sustentabilidade e qualidade é determinar se a concentração de um determinado elemento em amostras ambientais excede os limites de concentração estabelecidos por agências reguladoras. Frequentemente é necessária a digestão das amostras sólidas antes da determinação da concentração dos elementos, especialmente quando técnicas espectrométricas são utilizadas (Duzgoren-Aydin et al., 2011). O objetivo principal da digestão ou abertura da amostra é converter as amostras em uma forma adequada para análises químicas (Perez-Santana et al., 2007). Não há um método universal aplicável de digestão das amostras para todos os elementos e equipamentos analíticos. Isso se deve, pelo menos em parte, à natureza complexa das amostras ambientais, a disponibilidade de equipamentos analíticos e suas limitações analíticas e/ou técnicas (Duzgoren-Aydin et al., 2011).

2.1.1. Problemática relacionada a digestão parcial ou digestão total

Segundo a IN 01/2018, o teor de metais tóxicos, Cd, Pb, Cu, Cr, Mn, Mo, V, As, Al, Fe, Ba, Hg, Ni, Si, Zn e Hg devem ser determinados seguindo a norma EPA 6010. A norma EPA 6010, última versão EPA6010-D de julho de 2014, com revisão em julho de 2018, estabelece uma metodologia para determinações multi-elementares por

espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES). A norma estabelece que antes da análise a amostra deve ser solubilizada ou digerida empregando métodos de abertura adequados, não sendo necessário esta abertura para amostras de água subterrânea. Dentre as metodologias sugeridas estão as normas EPA 3005, EPA 3010, EPA 3015, EPA 3031, EPA 3050, EPA 3051 e EPA 3052.

Os métodos EPA 3005A, EPA 3010 A e 3015 A são aplicáveis a amostras aquosas e empregam soluções de HCl e HNO₃ para abertura das amostras. O método EPA 3031 A é um procedimento de digestão ácida para análise de óleos, borra de óleo, alcatrão, cera, tintas, borra de tinta e outros produtos de petróleo viscosos e emprega como meio de digestão uma mistura de KMnO₄, H₂SO₄, HNO₃ e HCl. Já os métodos EPA 3050B, EPA 3051A e EPA 3052 são aplicáveis à digestão de amostras de sedimentos, lamas e solos. O método 3051A emprega como meio de digestão uma mistura de HNO₃ e HCl; o método EPA 3050B emprega uma mistura de HNO₃, HCl e H₂O₂ e o método EPA3052 emprega uma mistura de HNO₃ e HF.

Ainda não existe um método de preparação de amostra universal único que possa fornecer recuperação quantitativa de todos os elementos em todos os tipos de amostra (Zhang & Hu, 2019; Hu & Qi, 2014). Os principais métodos de abertura das amostras antes da determinação do teor de metais podem ser divididos em três tipos: digestão ácida, fusão alcalina e lixiviação.

A digestão ácida pode ser realizada de diversas formas, mas os procedimentos mais comuns são: ataque ácido a amostra sólida em vaso aberto, vaso fechado (alta pressão) ou em forno micro-ondas. Este tipo de digestão pode ser classificado como total ou parcial, dependendo da presença ou não de HF na composição ácida, respectivamente.

A norma EPA 3052, de 1996, estabelece um procedimento de abertura de matrizes siliciosas, matrizes orgânicas e outras matrizes complexas através de digestão ácida total em micro-ondas, seguida de determinação dos metais por técnicas espectroanalíticas tais como Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS), forno de grafite (GF-AAS), Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/OES) e Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). É recomendada a aplicação desta norma em procedimentos de decomposição total para fins de pesquisa, tais como estudos geológicos, estudos de balanço de massa, análise de materiais de referência padrão ou em resposta a regulações que exijam a decomposição total de amostras.

O procedimento de digestão total da amostra em forno micro-ondas descrito pela EPA 3052 envolve o emprego de 0,5 g de amostra e 12 mL de mistura de HF:HNO₃ 1:3. A literatura descreve outras combinações ácidas para digestão total de amostras de cascalho: HF: HNO₃: HClO₄ 1: 1: 1 (Conklin et al., 1983), HF: HNO₃: HCl com composições 3: 5,25: 1,75 (HF: água régia 3: 7) (Xu et al., 2018), 7: 6: 3 (Pozebon et al., 2009; Peralba et al., 2010; Pozebon et al., 2010).

O emprego de ácido fluorídrico apresenta diversos problemas, tanto em relação aos danos à saúde, já que é um ácido altamente tóxico (Hu & Qi, 2014), quanto ao meio ambiente, quando se trata da geração de resíduos dificilmente complicados de tratar (Aguiar et al., 2007). A literatura reporta uma alternativa menos perigosa que a adição de HF no meio reacional que é o uso de sais como NH₄F e NH₄HF₂ para a digestão total de amostras. Neste caso, o HF é gerado in situ no meio que promove a quebra das ligações de Si-O formando hexafluorossilicato de amônio (NH₄)₂SiF₆ que são subsequentemente aquecidos na presença de HNO₃ removendo a matriz de silicato das amostras (SiF₄) (Zhang & Hu, 2019). O uso de NH₄F e NH₄HF₂ é uma alternativa mais atraente do que a adição direta de HF ao meio, pois essas substâncias são sais (Zhang & Hu, 2019). No entanto, o HF ainda é gerado como subproduto desse processo, tornando o uso destes sais em desacordo com os princípios da química verde (Aguiar et al., 2007). Além disso, esta alternativa tem sido mais explorada para decomposição de amostras geológicas e não foi suficientemente estudada para digestão de cascalho e fluidos de perfuração.

Um questionamento comum na literatura é a respeito da necessidade de digestão total de sedimentos, solos, cascalhos se os metais presos em redes silicatos não estão ambientalmente disponíveis. Neste sentido a digestão ácida total pode gerar uma superestimativa da concentração dos metais de interesse. Isso porque, os protocolos de digestão total são projetados para liberar pelo menos 90% dos elementos de suas matrizes sólidas, incluindo elementos presentes na fração residual, que por sua vez, normalmente representa a matriz de aluminossilicato onde os oligoelementos se ligam às fases cristalinas sendo considerados imóveis no ambiente (Duzgoren-Aydin et al., 2011).

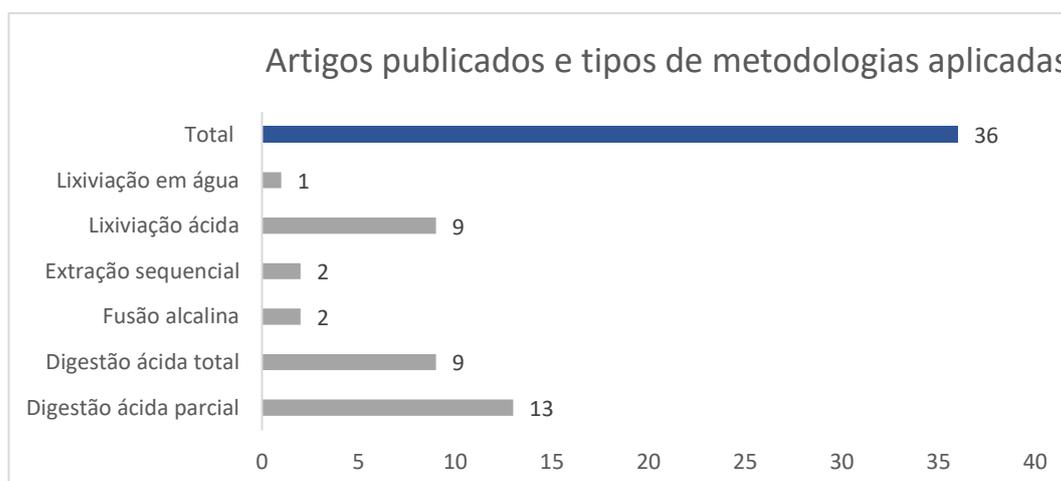
Os métodos de digestão pseudo total como a extração com água régia são projetados para liberar o máximo teor de fases extraíveis, presumivelmente sem dissolver a fração detrital ou residual altamente resistente das amostras e têm sido empregados em vários estudos ambientais (Duzgoren-Aydin et al., 2011).

Uma busca no site de dados Science direct, em novembro de 2020, foi realizada com o objetivo de se conhecer quais as metodologias de abertura de cascalhos, fluidos, matérias primas usadas na preparação dos fluidos, sedimentos marinhos contaminados por resíduos de perfuração mais utilizadas. Foram utilizadas as combinações das palavras-chave “*drill cuttings, metals determination, digestion methods, drill cutting treatment*” para uma busca mais completa (Figura 1). Esta busca permitiu os seguintes apontamentos:

- Dos 36 trabalhos encontrados no site de busca Science direct (Figura 1), observa-se que a maioria não realizou a digestão total das amostras, mas sim aberturas parciais por meio da lixiviação em água (1), da lixiviação em ácido (9), da extração sequencial (2) e da digestão ácida parcial (13), representando 68% do total dos artigos encontrados.
- Em 11 trabalhos, foi feita a digestão total das amostras, 9 empregando HF e 2 fazendo a fusão alcalina.

Analisando os dados da literatura foi possível perceber que não existe um único tipo de análise padrão que possa ser feita para determinação dos metais em amostras de cascalho. Mas, a preferência tem sido a abertura parcial, ou seja, a digestão total utilização do HF não é muito escolhida.

Figura 1: Análise das principais metodologias de abertura de amostras de cascalho, fluidos, matérias primas, sedimentos publicados na literatura



2.1.2. Relação entre o método de digestão das amostras e biodisponibilidade dos metais

As formas biologicamente ativas dos metais com potencial de causar danos aos organismos marinhos (biodisponibilidade) são restritas às espécies químicas que podem atravessar a membrana destes organismos penetrando o interior das células. As formas biodisponíveis permeáveis dos metais são: íons metálicos livres (M^{2+}), hidratos iônicos - $(M(H_2O)_6)^{2+}$ -, complexos metálicos carregados - $(MCl(H_2O)_5)^{+1}$ -, complexos inorgânicos não carregados - $(MCl_2)^0$ - e alguns complexos organometálicos - $(CH_3M)^{n+}$. A mobilização dos metais em suas formas biologicamente mais acessíveis dependem de processos de difusão controlados por coeficientes de partição desse metal na interface sólido-água e produto de solubilidade - K_{ps} - do metal associado ao seu contra-íon no ambiente aquático, sendo K_{ps} o produto das atividades molares do cátion e ânion em solução em equilíbrio com o sal do metal sólido (Neff, 2007).

Tratando especificamente da descarga de partículas sólidas presentes nos fluidos de perfuração e amostras de cascalhos contendo contaminantes íons metálicos, considerando o modelo matemático que procura simular a concentração dos metais biodisponíveis presentes na pluma de descarga de partículas de baritina (Neff, 2007) e expandindo este modelo à descarga de todas as partículas sólidas (presentes nos fluidos e também amostras de cascalhos) pode-se afirmar que a concentração de metais biodisponíveis presentes nestas amostras sólidas depende diretamente da fração de metais nestas partículas sólidas, além do número de partículas e inversamente do coeficiente de distribuição do metal entre as fases sólida e aquosa (Equação 1):

$$CM = \frac{CPxFm}{DilxKd} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde: CM: Concentração dos metais biodisponíveis na pluma (mg/L); CP: Concentração de partículas no processo de descarga (mg/L); FM: Fração de metais na partícula sólida (Kg do metal/Kg do sólido); Dil: Diluição no recipiente de água usado no desenvolvimento do modelo matemático; Kd: Coeficiente de distribuição do metal entre as partículas sólidas e a coluna d'água.

Uma grande fração dos metais traço introduzidos no ambiente aquático eventualmente tornam-se associados aos sedimentos, como resultado de complexos processos físicos, químicos e biológicos (Tessier & Campbell, 1987). Estes metais podem estar associados a várias fases destes sedimentos:

- (i) adsorvidos na superfície das partículas (argilas, ácidos húmicos, oxi-hidróxidos metálicos);
- (ii) ligados a fração carbonato (minerais de carbonato discretos co-precipitados com fases de carbonato principais);
- (iii) ocluído em oxi-hidróxidos de ferro e / ou manganês;
- (iv) ligado com matéria orgânica na forma viva ou detrital;
- (v) ligados a sulfeto em formas amorfas ou em domínios cristalinos;
- (vi) ligados a matriz, i.e., ligado em posições de rede em aluminossilicatos, em óxidos ou sulfetos resistentes.

Diversas técnicas têm sido propostas para determinação da concentração de metais poluentes nos sedimentos. A grande maioria lida com misturas de ácidos fortes que são capazes de liberar metais incorporados aos sedimentos excluindo os metais que fazem parte da estrutura reticulada, rede silicato do mineral (fração residual). Para a avaliação da poluição antropogênica por metais, é a fração total, excluindo a fração retida na rede, que é do interesse principal (Fizman et al., 1984).

Metodologias de extração ácida para avaliação de liberação de metais de amostras ambientais tem substituído os métodos tradicionais de mineralização total e têm sido amplamente adotadas em muitos países para avaliar a poluição por metais em solos e sedimentos (Gelinás et al., 1998). A extração de HCl diluído tem sido frequentemente proposto como um método simples para identificar o teor de metal não residual, geralmente identificado como a fração antropogênica, bem como para avaliar a biodisponibilidade potencial dos metais (Bettiol et al., 2008).

Os valores de pH ambientais sofrem variações significativas. Por exemplo, o pH do solo varia de 4 a 9, já sedimentos marinhos tem pH em torno de 6 a 9. À medida que o pH diminui, a tendência de liberação de metal para a solução aumenta. Este metal adicionado pode servir como um micronutriente necessário ou ser tóxico para os organismos. Assim, dentro de uma ampla gama de valores de pH ambientais, há necessidade de prever teores de liberação dos metais. Grandes variações de pH são comuns aos sistemas digestivos de invertebrados e vertebrados. O pH do trato digestivo tem sido listado como um fator chave na determinação da absorção biológica de metais das partículas ingeridas. Os invertebrados normalmente têm um pH interno de 5-8, enquanto os sistemas digestivos dos vertebrados podem ter um pH de -3. Mais metal é

removido das partículas em valores de pH mais baixos (Trefry & Metz, 1984). Especificamente para baritina o $\text{Log } K_{d_{\text{baritina}/\text{água}}}$ diminui com o pH para a maioria dos metais, indicando que a solubilidade e potencial de biodisponibilidade dos metais em pH mais baixos (Neff, 2007).

Yu e colaboradores (2021) apontam que os efeitos adversos dos metais pesados no meio ambiente não estão apenas relacionados à sua concentração total, mas também dependem fortemente de processos de partição química. Dados de partição química de metais nos sedimentos são preferidos nos estudos de exploração de contribuição antrópica e risco ecológico. Metais relacionados a contaminação por parte do homem em sedimentos preferem se associar a fração argila, óxidos de Fe-Mn e matéria orgânica por meio mecanismos de troca iônica, complexação e adsorção química, apresentando maior biodisponibilidade e riscos mais sérios para o ecossistema aquático. Portanto, a caracterização química parcial de metais em sedimentos é preferida na exploração da contribuição da poluição antropogênica e análise de potencial eco risco.

Muitos procedimentos têm sido propostos nos estudos de partição química de metais, dentre os quais processos de extração empregando soluções de HCl, HNO_3 ou EDTA e procedimentos de extração sequencial (Yu et al., 2021). Stuckman e colaboradores (2019) apontam que na extração sequencial, os íons são extraídos progressivamente com base em suas propriedades: solubilidade em água, solubilidade em ácido, frações oxidáveis ou redutíveis. Kane (1995) afirma que a lixiviação das amostras, em vez da decomposição total, é uma forma comum de preparação da amostra nos casos em que é mais importante quantificar a quantidade de analito que ocorre como uma espécie química particular do que quantificar a quantidade total de analito na amostra, sendo estes dados usados em estudos de: ciência do solo/agronomia; geoquímica; nutrição de plantas e para estudos ambientais (Kane, 1995). Já Trefry & Metz (1984) relatam que os estudos dos metais residuais em sedimentos, partículas em suspensão e no solo muitas vezes inclui uma lixiviação química da fase sólida com reagentes selecionados e que estes dados são usados para determinar a concentração destes metais nas fases sólidas (carbonato, orgânico, óxido), dados para entender os processos biogeoquímicos pelos quais os metais traço são incorporados ou liberados de sedimentos e solos, além de dados de biodisponibilidade destes metais de sedimentos e solo para os organismos. O fracionamento químico das espécies contaminantes pode ser alcançado através de extração sequencial BCR, que separa os contaminantes em quatro frações principais: fração trocável, que compreende metais altamente biodisponíveis, extraída com solução de ácido acético diluída, fração

reduzível, que compreende os metais absorvidos ou co-precipitados com óxidos de Fe e Mn, considerada de média mobilidade e ativa em condições redutoras, extraída com solução de cloridrato de hidroxilamina, fração oxidável, que contém metais complexados com a fração orgânica, também considerados de média mobilidade, porém caracterizados por longa duração de biodisponibilidade, ativada em condições oxidantes, extraídos com solução de peróxido de hidrogênio e, por fim, fração residual, que compreende metais muito ligados a fase sólida, muito estáveis e não biodisponíveis (Kujawska & Cel 2017).

Bettiol e colaboradores (2008) comentam que os dados de extração sequencial podem fornecer estimativas de metais potencialmente biodisponíveis e distinguir entre estes e aqueles ligados na estrutura de rede de minerais e não disponíveis (fração residual). Estes autores apontam também que a extração sequencial apesar das inúmeras vantagens, apresentam desvantagens relacionadas a eficiência limitada, readsorção entre as fases durante a extração, além de serem métodos trabalhosos.

Vários trabalhos já realizaram testes de lixiviação de contaminantes de amostras de fluidos de perfuração de petróleo, matérias-primas utilizadas na preparação desses fluidos, além de sedimentos e cascalhos contaminados com esses fluidos, como Terzaghi et al., 1998; Kogbara et al., 2016; Edge et al., 2016; Joel e Amajuoyi, 2009; Sørheim et al., 2000; Choong et al., 2021; Kogbara et al., 2017; Khodadadi et al., 2020; Imarhiagbe e Atuanya, 2014; Kogbara et al., 2018; Piszcz-Karas et al., 2016; Zha et al., 2017; Willis et al., 2005; Leonard & Stegemann 2010; Grant & Briggs 2002). Muitos desses testes de lixiviação são realizados antes e após a estabilização e solidificação das amostras de cascalho como cimento visando avaliar a eficiência deste processo.

Considerando a possibilidade de superestimativa relacionada a digestão total, além dos problemas relacionados ao uso ou formação de HF no meio, alguns trabalhos buscam utilizar metodologias de abertura das amostras que ataquem menos essa matriz silicato, já que de acordo com a interpretação dos autores, apenas os metais associados à fase orgânica e inorgânica dos sedimentos podem informar sobre os metais que podem ou não ser liberados para o meio (Fizman et al., 1984). A digestão parcial pode ser alcançada empregando diversas estratégias, na ausência de HF, dentre as quais pode-se citar: emprego de HNO₃ (EPA 3015A, EPA 3050B), soluções de água régia (EPA 3015A), água régia invertida (EPA 3051A), soluções de HNO₃:HCl:H₂O₂ (EPA 3050 B). O método EPA 3050 menciona: "Este método não é uma técnica de digestão total para a maioria das amostras. É uma digestão ácida forte que dissolve quase todos os elementos que podem se tornar "ambientalmente disponíveis". Os metais ligados em

estruturas de silicato não são normalmente dissolvidos por este procedimento, pois eles geralmente não são disponíveis no ambiente. Se a digestão total absoluta for necessária, empregar o método EPA 3052”.

Como descrito no método EPA 3051A e em alguns artigos os elementos ligados as redes cristal-silicato são consideradas não biodisponíveis e com isso não serão envolvidos na maioria dos mecanismos de transporte aquoso de poluição, ou seja, a abertura total da amostra não é necessária para determinar as concentrações de metais de caráter poluidor.

Apesar do método EPA 3052 descrever também que a abertura total de amostras deva ser realizada quando resposta a um regulamento que exija a decomposição total da amostra, esse requerimento do regulamento deve ser pensado e discutido, pois o uso do HF implica em diversos riscos ocupacionais e ambientais, por conta da sua toxicidade e problemas que ele pode levar ao organismo, e ao meio ambiente, já que é um resíduo de difícil tratamento e disposição. Ou seja, trabalhar com a metodologia que mostre resultados acerca da possível contaminação e que contribua com menos poluição e menos risco ao trabalhador, é mais viável e mais responsável com o meio ambiente e com os técnicos envolvidos na abertura.

Diversos pesquisadores têm realizado estudos comparativos de digestão total e digestão parcial, principalmente para amostras de solo e sedimentos.

Perez-Santana e colaboradores (2007) avaliaram quatro metodologias para digestão de amostras de sedimento objetivando avaliar a poluição ambiental de elementos traço presentes em amostras de sedimentos. Os procedimentos de digestão avaliados foram: digestão ácida total com $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}$, extração com solução de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1:3 (ISO 11466), extração com mistura de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1:1 (EPA 3050B), extração sequencial BCR envolvendo extração com ácido acético (para determinação da fração trocável carbonato), extração com solução de cloreto de hidroxilamônio (para determinação da fração redutível), extração com H_2O_2 , pH 2,0 obtido através de acidificação com HNO_3 (para determinação da fração oxidável). Os resultados encontrados demonstraram que para várias amostras de sedimento a concentração de metais Cu, Ni, Pb, Cd foi maior quando da digestão total dos sedimentos, porém o procedimento de extração sequencial forneceu uma estimativa aceitável das contribuições antrópicas e, de acordo com os autores pode ser usado adequadamente para avaliar os níveis de poluição dos sedimentos.

Xu e colaboradores (2005) investigaram o efeito relacionado a adição de HF para determinação de metais em amostras de carvão empregando ICP-OES (espectrometria

de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente acoplado ICP-AES). Os experimentos de digestão foram realizados em uma ou em duas etapas, em micro-ondas, empregando misturas de HNO₃:H₂O₂ ou misturas de HNO₃:H₂O₂:HF, tendo sido feita a determinação dos metais Al, Ca, Fe, Mg, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn em cinco amostras de referência certificados. Os resultados encontrados demonstraram que a adição de HF provocou uma significativa redução nas taxas e recuperação dos metais Al, Ca e Mg nestas amostras, enquanto a digestão em duas etapas proporcionou melhores taxas de recuperação dos metais, especialmente para aqueles em quantidades traço.

Alsaleh e colaboradores (2018) fizeram uma comparação entre os métodos de digestão total, o método de Hossner (empregando mistura de HF, H₂SO₄ e HClO₄) e o método de digestão total recuperável de acordo com EPA 3051 (empregando HNO₃) para determinação de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) em amostras de solo de três locais afetados por atividades de mineração e atividades industriais. Os autores concluíram ausência de variações significativas nas concentrações de Zn, Pb, Cu e Cd em amostras de áreas afetadas pela mineração e nas concentrações de Cr, Cu, Pb e Zn nas áreas afetadas pelas atividades industriais. Os coeficientes de correlação foram significativos entre as concentrações total-recuperável e total-total apenas para os metais Cd, Cu e Pb em amostras de solo da área de mineração. Os autores apontam que apesar das concentrações significativamente mais altas da maioria dos metais registradas usando o método de Hossner, o método EPA 3051 pode ser recomendado para quantificar os níveis de poluição de metais pesados (especialmente para Cd, Cu, Pb ou Zn) em amostras de solo antropogenicamente influenciadas com alta ou baixa concentração destes metais.

2.1.3. Concentração de metais tóxicos em amostras de cascalho e sedimentos

A Instrução Normativa do IBAMA IN 01/2018 preconiza a necessidade de determinação da concentração de metais tóxicos, Cd, Pb, Cu, Cr, Mn, Mo, V, As, Al, Fe, Ba, Hg, Ni, Si, Zn e Hg nas amostras de fluidos e cascalhos para a definição de estratégias de descarte destes resíduos.

A literatura apresenta uma série de trabalhos de avaliação da concentração de metais em amostras de cascalhos oriundos de operação de exploração de O&G offshore e onshore, além da determinação da concentração destes metais em amostras de

sedimentos e solos próximos as plataformas. Amostras de barita e bentonita usados como adensantes na preparação dos fluidos de perfuração e amostras de fluidos de perfuração também têm sido analisadas (Tabela 2).

Os componentes sólidos mais abundantes nos fluidos de perfuração são barita e bentonita. A barita é o principal adensante dos fluidos e possui tamanho médio de partícula de 20 mm. A bentonita é uma argila insolúvel de ocorrência natural adicionada aos fluidos para manter a viscosidade. A bentonita possui tamanho médio de partícula 6,5 mm (Edge et al., 2016; Farkas et al., 2017). Edge e colaboradores (2016) avaliaram as concentrações de Cd, Pb, Cu, Cr, As, Ni, Si e Zn (Tabela 2), além de As e Hg, em amostras de barita e bentonita. De modo geral eles observaram que as concentrações destes metais/semimetais eram mais expressivas nas amostras de barita (Tabela 2). Sabe-se que além destes íons de preocupação ambiental a barita também contém expressiva concentração de Ba, além de óxido de ferro e sílica.

Os íons metálicos e semimetais presentes na barita são considerados não biodisponíveis para organismos marinhos, uma vez que estão principalmente presentes em formas mineralizadas insolúveis, como sais de sulfeto. Partículas muito finas (< 10 mm) persistem na coluna de água de semanas a meses, podem ser transportadas por muitos quilômetros a partir da plataforma e podem gerar malefícios para peixes e corais, sendo importante o controle e prevenção de elevadas concentrações de Sólidos Totais Dissolvidos (STD) nos processos de descarga destes fluidos (Edge et al., 2016).

Os dados da Tabela 2 revelam que as amostras de cascalhos, sedimentos e solos apresentam elevada variabilidade das concentrações de metais Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn e semimetais As e Si (Tabela 2), além da presença de Hg, Co e Se em quantidades traço (Khodadadi et al. 2020; Juntilla et al., 2018; Sørheim, 2000; Tergazhi et al., 1998), e expressivas concentrações de Fe, Ba, Mn e Sr (Deming et al., 2021; Juntilla et al., 2018; Kujawska & Cel, 2017; Sarma et al. 2016; Leonard et al., 2010).

Kujawska & Cel (2017) observaram, através de estudos de extração sequencial de amostras de cascalho, que metais como Mn, Ni e Co eram constituintes da fração trocável, portanto potencialmente biodisponíveis, já metais como Cd, Fe, Mn, Zn, e em menor percentagem metais Ni, Cr, Co, eram constituintes da fração reduzível, ou seja metais absorvidos ou co-precipitados com óxidos de Fe e Mn; os metais Fe e Cu eram completamente liberados das amostras de cascalhos em condições oxidantes (fração oxidável), sendo que nesta fração também eram liberados os metais Cr, Co, Zn e Ba.

Tabela 2: Concentração dos elementos Cd, Pb, Cu, Cr, As, Ni, Si e Zn nas amostras de barita, bentonita, fluidos de perfuração, cascalhos e sedimentos.

Amostra	Método de digestão	Técnica	Elemento (mg/kg)								Referência
			Cd	Pb	Cu	Cr	As	Ni	Si	Zn	
Barita	Digestão ácida parcial com água régia invertida	ICP-AES	0,1x10 ⁻³	167x10 ⁻³	91x10 ⁻³	3x10 ⁻³	nd	nd	nd	33x10 ⁻³	Edge et al., 2016
Bentonita			0,2x10 ⁻³	9x10 ⁻³	19x10 ⁻³	5x10 ⁻³	nd	nd	nd	26x10 ⁻³	
Barita	Digestão ácida parcial com HCl 1 mol L ⁻¹		0,04x10 ⁻³	96x10 ⁻³	46x10 ⁻³	0.8x10 ⁻³	nd	nd	nd	8x10 ⁻³	
Bentonita			0,4x10 ⁻³	6x10 ⁻³	8x10 ⁻³	0.4x10 ⁻³	nd	nd	nd	37x10 ⁻³	
Fluidos desidratados	Digestão ácida parcial com 70% HNO ₃ and 65% HClO ₄ .	GF-AAS	0,02+0,01	0.42+0,08	0.87+0,12	4.08+0,20	<1.00	nd	nd	nd	Terzaghi et al., 1998
Sedimentos a diferenças distancias da plataforma	Digestão ácida parcial com HNO ₃	ICP-AES or ICP-MS	0-0,7	8-17	10-25	30-60	nd	nd	nd	40-70	Juntilla et al., 2018
Cascalhos de perfuração	Digestão ácida parcial com HNO ₃ : HClO ₄ 3:2 v/v	FAAS	nd	178 ± 19	114 ± 3,54	0,22± 0,03	<0,001	10,5± 0,14	nd	196 ± 3,53	Kogbara et al., 2016
Cascalhos de perfuração	Digestão ácida parcial com HNO ₃ : HClO ₄ 3:2 v/v	FAAS	0,85± 0,04	1,94± 0,16	24,02± 0,44	0,94± 0,14	<0,001	10,89± 0,26	nd	13,88 ± 0,72	Kogbara et al., 2017 e Kogbara et al., 2019
Cascalhos de perfuração com FPBNA aderido	Digestão ácida parcial com HNO ₃	FAAS	<0,007	<0,007	42,00	5,08	<0,007	0,12	nd	18,00	Khodadadi et al. 2020
Cascalhos de perfuração de aterros	Digestão ácida parcial com água régia	ICP-MS	nm	24,1±4,6	36±7,2	21,9±4,4	6,5±3,3	26,9±9,3	256±52	272,7± 54,7	Kovaleva et al., 2021

Cascalhos de perfuração com FPBNA aderido			0,61±0,33	20,4±5,1	33,9±6,9	46,8±9,5	7,6±3,8	29,5±10,3	273±71	94,2±18,9	
Cascalhos de perfuração contendo fluidos FPBA			0,19±0,02	55,2±32,5	34,1±9,7	57,3±13,6	8,4±2,7	35±7,1	285±99	104,2±61,5	
Cascalhos com FPBNA aderido	Digestão ácida parcial com H ₂ SO ₄ :HNO ₃	FAAS	nd	34,1-42,5	33,7-44,3	28,6-34,2	12,9-15	48-74,1	nd	147-163	Deming et al., 2021
Cascalhos com FPBNA aderido	Digestão ácida parcial com água régia	ICP-AES	<0,4-0,4	12,9-88,4	13,7-85,6	22,9-54,8		15,8-39,2	nd	23,9-148,0	Sørheim, 2000
Amostras de solos de locais de descarga de cascalhos	Digestão ácida parcial com HNO ₃	FAAS	<0,001	<0,001	44,00	5,02	<0,001	0,12	nd	12,80	Joel et al., 2009
Cascalhos com FPBNA aderido	Digestão ácida total com HNO ₃ :HF	FAAS	0,31	nd	31,40	21,00	<0,001	14,27	nd	nd	Araka et al., 2019
Cascalhos de perfuração	Extração sequencial com acético 0,11 mol/L, cloridrato de hidroxilamina 1,5 mol/L, H ₂ O ₂ 30% e HNO ₃ :HClO ₄ 3:1 v/v	ICP-AES	0,01	0,11	0,31	0,08	nd	0,18	nd	1,66	Kujawska & Cel, 2017
Solo superficial de local de perfuração de petróleo e gás	Digestão ácida total com HNO ₃ :HF 2:3 v/v seguida de adição H ₃ BO ₃ ao meio	FAAS	15,47	73,62	11,86	158,66	nd	58,97	nd	144,79	Sarma et al., 2016

FPBNA: Fluidos de perfuração de base não-aquosa; FPBA: Fluidos de perfuração de base aquosa; nd: não determinado. ICP-OES: Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado; ICP-MS: Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado; FAAS: espectrometria de absorção atômica por chama; GF-AAS: Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

Observou-se que Ba era o metal presente em maior concentração na fração residual, não biodisponível. Sorein (2000) reforça, empregando ensaios de lixiviação, que o Ba presente nas amostras de cascalho está na forma de $BaSO_4$, que é insolúvel em água e apresenta baixa toxicidade para organismos aquáticos. Já Neff (2010) relata que muito do Ba em pilhas de cascalhos está complexado com material orgânico, ou como precipitado cristalino microscópico ou partículas de barita amorfas. Neff (2010) também aponta que é possível uma dissolução muito lenta do bário, controlada pela baixa solubilidade deste metal em água marinha, nas pilhas de cascalhos, nos poros destes sedimentos, em condições anóxicas e sulfídicas. Além disso, este autor também menciona que a biodisponibilidade dos metais nas pilhas de cascalhos e sedimentos, como sulfetos, depende da estabilidade destes sulfetos metálicos, que por sua vez está relacionada com potencial de oxidação/redução e pH destas pilhas. Novamente é importante realçar que a acessibilidade ambiental destes íons está correlacionada com a medida da fração destes íons que está em uma forma ou local no ambiente acessível para bioacumulação por organismos marinhos.

Além da presença de metais tóxicos há uma preocupação ambiental com a possibilidade de alta concentração de NaCl nas amostras de cascalhos. Sorheim (2000) aponta, empregando ensaios de solubilização, que as amostras de cascalho apresentam elevada concentração de íons cloreto, determinados por cromatografia iônica. As amostras de cascalhos analisadas tinham concentrações de cloreto de 5.640 e 10.400 mg/kg. O autor descreve que os íons Na e Cl são extraídos com mais facilidade de cascalhos de perfuração do que de solos agrícolas naturais. E que, em função disso, a aplicação de grandes quantidades de cascalhos de perfuração no solo pode causar a lixiviação destes íons para águas doces. Já para os íons Cu, Zn, Pb e Cd, as concentrações nos eluatos, assim como o potencial de mobilização, se mostraram iguais ou menores do que no solo de referência investigado. Em função disso, não se espera que a lixiviação desses metais pesados represente um risco para as águas subterrâneas ou de superfície adjacentes. Leonard et al. (2010) também relatam que as amostras de cascalho apresentavam concentração de cloreto muito altas (1300 mg/Kg). Por outro lado, o trabalho de Khodadadi et al. (2020), aponta que as amostras de cascalhos apresentavam uma concentração média de Na de 1,02 mg/Kg, porém concentrações mais expressivas foram encontradas para Ca (14.160 mg/kg) e e Mg, 102,80 mg/Kg.

2.2. AVALIAÇÃO DAS METODOLOGIAS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDROCARBONETOS TOTAIS (HTP) E HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HPAs)

Os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) compreendem uma mistura complexa de vários hidrocarbonetos, na forma de compostos saturados alifáticos ou parafinas, incluindo alcanos saturados e ramificados, cicloalcanos, alcenos, alcinos, compostos monoaromáticos, compostos aromáticos policíclicos (HPAs), asfaltenos, ceras e alcatrões. Estes contaminantes, de origem petrogênica ou pirogênica, estão presentes sobretudo nos cascalhos gerados nas fases de reservatório dos poços (Ossai et al., 2020).

A presença de n-alcanos na biota aquática e em sedimentos é usada para identificar a fonte de contaminação dos hidrocarbonetos, sobretudo para distinguir entre a contaminação por plantas terrestres superiores, produtores aquáticos primários e óleos derivados do petróleo (Palma-Fleming et al., 2012). Os hidrocarbonetos alifáticos de plantas vasculares são caracterizados por longas cadeias moleculares com um número ímpar de carbonos (n-C₂₃ a n-C₃₅; predominantemente n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁) (Passow & Stout, 2020). A composição de HTP de origem petrogênica é complexa e principalmente caracterizada por uma mistura de alcanos de número ímpar ou número par de carbonos tendo várias séries homólogas de alcanos ramificados, ciclo-alcanos, alcanos isoprenoides e policiclo-alcanos, gerando uma mistura complexa não resolvida (MCNR) nos cromatogramas. Em geral a mistura complexa é considerada associada com resíduos de petróleo degradados ou intemperizados. Hidrocarbonetos alifáticos insaturados não são normalmente encontrados nas amostras de óleo cru (Palma-Fleming et al., 2012).

Sabe-se que hidrocarbonetos biogênicos de origem recente exibem cromatogramas (impressões digitais) mais simples, caracterizadas pela prevalência de n-alcanos de número ímpar de carbonos e mesmo alcenos associados. Já impressões digitais complexas, contendo uma mistura não resolvida de hidrocarbonetos de aproximadamente n-C₁₄ a n-C₃₃ que representa uma boa evidência de uma área impactada por hidrocarbonetos de petróleo intemperizados. Em adição, alguns índices de avaliação combinados também podem ser usados como indicativos para descobrir a origem da fonte de contaminação, tais como razão entre as concentrações de pristano/fitano (Pri/Phy), C₁₇/pristano (C₁₇-Pri), C₁₈-fitano (C₁₈/Phy), razão entre o número de carbonos par e ímpar ($\Sigma C_{\text{ímpar}} / \Sigma C_{\text{par}}$), índice de preferência de carbono (CPI = $0,5 (C_{17} + 2C_{19} + 2C_{21} + 2C_{23} + C_{25}) / (C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24})$). A razão Pri/Phy comumente é

usado com um indicador de sedimentação óxida e anóxida, sendo usualmente maior em locais biogênicos que em locais impactados por petróleo. A proporção C_{17}/pri e C_{18}/phy geralmente também é maior em amostras de contaminação biogênica do que em amostras petrogênicas. Os HTP usualmente mostram distribuição homogênea de n-alcanos de carbonos pares e ímpares, enquanto que ceras de plantas terrestres apresentam n-alcanos de número de carbonos ímpares cerca de oito a dez vezes maior que n-alcanos de número de carbonos par. De acordo com isto a razão entre o número de carbonos par e ímpar ($\Sigma C_{\text{ímpar}} / \Sigma C_{\text{par}}$) é menor que 1 quando a fonte de contaminação é biogênica e em torno de 1 quando a fonte de contaminação é petrogênica (Palma-Fleming et al., 2012).

A contaminação por HPAs está intimamente relacionada com fontes antropogênicas de contaminação, tais como derramamentos acidentais de óleo, descargas de efluentes industriais e combustão parcial e processos de pirólise. De acordo com Lourenço et al. (2013) a contaminação por HPAs contendo 2 e 3 anéis ($MM < 202$) está associada à origem petrogênica; enquanto a presença de HPAs de elevada massa molecular ($MM > 202$) está associada a processos de combustão. Entretanto, Imarhiagbe & Atuanya (2014) apud Okparanna et al. (2010) e Yunker & Macdonald (1995) mencionam exatamente o oposto. A predominância de HPAs de 3 anéis (acenaftileno e acenafteno) nos fragmentos e cascalhos de perfuração, sugere que a fonte de contaminação pirolítica, atribuída à possível combustão da fração de petróleo devido ao calor gerado na broca durante a perfuração, enquanto a presença de HPAs de elevada massa molecular pode estar relacionada tanto a contaminação petrogênica quanto pirolítica, sendo que a contaminação petrogênica pode estar relacionada a contaminação dos fluidos com óleo.

Imarhiagbe & Atuanya (2014) apontam que é possível fazer uma correlação entre a origem da contaminação por HPAs e a proporção relativa dos HPAs antraceno, fenantreno, pireno e fluoranteno empregando as Equações 2 e 3. A utilização da proporção entre estes HPAs ou outros no diagnóstico de contaminação considera a temperatura de formação e a estabilidade destes HPAs. De acordo com este trabalho:

- $ANT/(PHE + ANT) > 0,1$ ou $Flu/(Flu + Pyr) > 0,50$, então contaminação pirogênica. (Equação 2)
- $ANT/(PHE + ANT) \leq 0,1$ ou $Flu/(Flu + Pyr) \leq 0,50$, então contaminação petrogênica. (Equação 3)

A literatura descreve diferentes metodologias para a extração de HTP e HPAs das amostras, separação das frações alifáticas e aromáticas e métodos analíticos de determinação da concentração destes contaminantes em amostras de cascalhos e

sedimentos (Tabela 3). De modo geral é possível observar que a extração destes contaminantes é feita empregando diferentes metodologia: extração empregando extrator Soxhlet, extração via sonificação (radiação ultrassônica) e extração acelerada por solvente (ASE). Após a extração dos HTP, a separação das frações alifática e aromática é realizada em coluna de sílica gel. Os solventes mais comumente usados neste processo são n-hexano, misturas de n-hexano e diclorometano ou diclorometano. A concentração dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) é comumente determinada de acordo com norma EPA 8015, enquanto a quantificação dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) é feita de acordo com EPA 8270.

É possível observar uma elevada variabilidade de concentração de HTP nas amostras de cascalhos, solos e sedimentos (Tabela 3), relacionada principalmente com a distância entre o ponto de coleta das amostras e a plataforma (Okparanma et al., 2017; Potts et al., 2019). A maior concentração de HTP encontrada, 8.913,12 mg/Kg, é relatada no trabalho de Araka et al. (2019) para amostras de cascalho contaminadas com óleo. Fasciglia et al. (2020) relata que os HTP em maior concentração nas amostras de sedimento próximos às atividades de perfuração eram eicosano (C₂₀), dodecosano (C₂₂) e tetradecano (C₂₄).

A presença de HPAs, sobretudo os 16 HPAs considerados como prioritários pela Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América – EPA -, nas amostras de cascalho faz com que estes resíduos sejam classificados como resíduos perigosos, sendo necessários maiores cuidados no transporte, manejo e descarte. Sarma et al. (2016) revelaram que os 16 HPAs foram encontrados em maior proporção, em 7 sítios, em amostras de solo próximas de poços de perfuração onshore. É possível observar grande variabilidade de concentração de HPAs nas amostras de cascalhos, sedimentos e solos derivados de atividades de perfuração (Tabela 3). Potts et al. (2019) observaram uma variação da concentração de HPAs em amostras de cascalhos de 30,0 mg/kg a 74,3 mg/kg a 25m da plataforma, para 0,2 mg/kg a 2,7 mg/kg de 100 m a 130 m da plataforma. Também é possível observar variabilidade na concentração individual destes HPAs nestas amostras. Araka et al. (2019) observaram que os HPAs presentes em maiores concentrações nas amostras de cascalho eram fenantreno, naftaleno, acenafteno e acenaftaleno. Já Yan et al. (2011) encontraram que os HPAs em maiores concentrações nas amostras de cascalho eram fluoranteno, naftaleno e antraceno. Okparanma et al. (2010) e Imarhiagbe & Atuanya (2014) observaram que os HPAs com concentrações mais expressivas nas amostras de cascalho eram acenaftaleno e acenafteno.

Tabela 3: Análise de HTP e HPAs em amostras de cascalhos e sedimentos encontradas na literatura

Amostra	Metodologia de extração	Metodologia analítica	HTP ou HPAs	Referência
Amostras de cascalho contaminadas com óleo	Extração de HTP empregando a norma EPA 8270. As amostras foram submetidas a sonificação em banho de água por 5 horas empregando uma mistura dos solventes diclorometano:hexano 1:1.	CG-EM: Programação de temperatura do forno da coluna: 60 °C, isoterma por 1 min, 60-290 °C (8 °C/min). Injeção das amostras split-splitless com o relé aberto por 20 s. As temperaturas do injetor e do detector foram 285 °C e 315 °C. Foram empregados H ₂ como gás combustível (2-3 mL/min), He como gás de arraste (2-3 mL/min, velocidade de 50 cm/s), ar como oxidante e gás de reposição (400 mL/min e 30 mL/min).	HTP: 8913,12 mg/kg HPAs = 14,5 mg/kg	Araka et al., 2019
Amostras de solo contaminadas (Região do delta da Nigéria)	Emprego das normas EPA 8270 e 8270B. Extração dos HTP empregando sonificação	CG-EM: Programação de temperatura do forno da coluna: 60 °C, isoterma por 1 min, 60-290 °C (8 °C/min). Injeção das amostras split-splitless com o relé aberto por 20 s. As temperaturas do injetor e do detector foram 285 °C e 315 °C. Foi empregado He como gás de arraste (2-3 mL/min, velocidade de 50 cm/s).	HTP: 5.113-7.640 mg/kg (0 a 1 m de distância da plataforma). 3.430-5.928 mg/kg (1 a 2 m da plataforma).	Okparanma et al., 2017
Cascalhos	Não descreve	Determinação de HTP empregando ASTM 1999 empregando método D3920 usando espectrofotômetro de infravermelho λ: 3333-3704 nm. A análise dos 16 HPAs empregando método EPA 8270B.	HTP: 82.195 ± 302,52 mg/kg ΣHPAs: 223,52 mg/kg	Okparanma et al., 2010
Amostras de sedimento gerados de atividades de perfuração	Extração dos HTP empregando EPA 3545A: 5 g de amostras, mistura de hexano-diclorometano 1:1 empregando extração acelerada por solvente (ASE). Separação das frações alifática e aromática de acordo com EPA 3630C, em coluna de sílica com hexano e diclorometano.	CG-DIC para HTP. A temperatura do injetor foi de 250 °C. A coluna cromatográfica usada foi HP5 (30m x 0,25 μm x 0,25 μm). Gás carreador He 1,2 mL/min. Programação de temperatura do forno: 40 °C, isoterma por 1 min, 40-300 °C (10 °C/min), 300 °C, isoterma por 10 min. A temperatura do detector foi mantida em 300 °C. CG-EM para HPAs: equipado com coluna cromatográfica Restek-5-MS (30m x 0,25 μm x 0,25 μm), operando no modo monitoramento de íons selecionados (SIM), sendo a temperatura do injetor mantida a 300 °C, na presença de hélio (gás portador), taxa de fluxo de 1,2 mL/min). Programação da temperatura do forno: 60-240 °C (12°C/min), 240-300 °C (5°C/min). Emprego de o-terfenil como padrão interno. Limite de detecção de 1,0 μg/Kg de sedimento. As recuperações foram encontradas na faixa de 85-110% para todas as análises (HTP e HPAs).	HTP (mg/kg): 5,30 ± 3,51 a 117,63 ± 42,08 Σ16 HPAs: 0,17 ± 0,00 a 54,64 ± 22,34.	Ashok et al., 2019

Amostras de sedimento gerados próximos de atividades de perfuração	<p>Os hidrocarbonetos alifáticos foram extraídos de acordo com EPA 3540. O sedimento úmido foi misturado com sulfato de sódio e extraídos em extrator Soxhlet por 4 horas usando de diclorometano.</p> <p>A etapa de clean-up foi realizada usando coluna cromatográfica contendo de alumina e sílica. A separação das frações alifática e aromática foi realizada empregando n-hexano seguida da eluição com uma mistura (1: 1) DCM / n-hexano.</p>	<p>CG-DIC (HTP): coluna capilar de sílica fundida coberta com 5% fenil metil polissiloxano (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). Modo splitless de injeção da amostra. As temperaturas do injetor e detetor foram ajustadas para 300 °C. Programação de temperatura do forno: 60 °C, isoterma por 1,5 min, 60-315 °C (6 °C/min), 315 °C, isoterma por 10 min.</p> <p>CG-EM (HPAs): coluna 5MS (30 m x 0,025 mm x 0,25 µm). Hélio foi usado como gás carreador. A temperatura do injetor foi ajustada para 300 °C e a temperatura do detetor foi de 230 °C. Programação de temperatura do forno: 40 °C, isoterma por 2 min, 40-100 °C (25 °C/min), 100-230 °C (5° C/min), 230-270 °C (2°C/min), 270 °C, isoterma por 5 min, 270-320 °C (5°C/min). O modo splitless foi adotado. A aquisição de dados foi realizada no modo SIM.</p>	<p>Os sítios localizados a 200 e 500 m da plataforma tinham concentrações máximas de: n-alcanos: 1,35 mg/Kg, hidrocarbonetos resolvidos: 6,70 mg/Kg e Não possuíam mistura de alcanos não resolvidos.</p> <p>HPAs: 81,8 µg/Kg</p>	<p>Lourenço et al., 2013</p>
Cascalhos de fase reservatório	<p>Os óleos presentes nos cascalhos de fase reservatório foram extraídos em extrator Soxhlet empregando álcool isopropílico, seguido de evaporação em rotoevaporador rotativo.</p>	<p>CG-EM. Dissulfeto de carbono foi usado como diluente, de acordo com ASTM D2887, injeção de 0,2 µL. Programação forno da coluna: 40-250 °C (10 °C/min), 250 °C, isoterma por 10 min. As temperaturas do injetor e detetor foram 300 e 250 °C, respectivamente.</p>	<p>Concentração de HTP de 7%.</p>	<p>Petri Junior et al., 2017</p>
Sedimentos marinhos contaminados com hidrocarbonetos	<p>Extração sólido-líquido foi feita empregando extração acelerada por solvente de acordo com a EPA 3545.</p>	<p>CG-DIC: com coluna capilar (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Programação de temperatura do forno: 55 °C, isoterma por 3 min, 55-275 °C (10 °C/min), 275-300 °C (6° C/min), 300 °C, isoterma por 21 min.</p>	<p>HTP (C₁₂-C₄₀): 1.370 mg/Kg</p>	<p>Falciglia et al., 2020</p>
Amostras de sedimento	<p>As amostras de sedimento foram e extraídas em série (3x) com diclorometano. Os extratos concentrados foram percolados por coluna de sílica gel empregando diclorometano.</p>	<p>CG-DIC para HTP: com uma coluna capilar de sílica fundida 5MS (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Os extratos foram injetados empregando modo splitless pulsado. Programação de temperatura do forno: 40 °C, isoterma por 1 min, 40-315 °C (6 °C/min), 315 °C, isoterma por 30 min.</p> <p>CG-EM para HPAs: coluna capilar Phenomenex ZB-5 (60 m x 0,25 mm, 0,25 µm)), operando no modo SIM.</p>	<p>Fluxo de HTP de 2356 µg/m²/dia. Fluxo de HPAs: 5,4 µg/m²/dia</p>	<p>Stout & German, 2018</p>

<p>Pilhas de cascalhos de extração de óleo e gás offshore</p>	<p>Foram feitas três extrações sequenciais das amostras de cascalhos em banho ultrassom empregando mistura de metanol e diclorometano (3x). A etapa de clean-up foi feita empregando coluna de sílica gel e solução de diclorometano:pentano 1:2 v/v, tratamento com cobre ativado.</p>	<p>CG-DIC para HTP: coluna de sílica fundida 100%-dimetilpolisiloxano (60m x 0,25 µm x 0,32 µm). H₂ foi usado como gás carreador (3,5 mL/min). Programação de temperatura do forno: 80 °C, isoterma por 2 min, 40-100 °C (25 °C/min), 80-320 °C (18° C/min), 320 °C, isoterma por 13 min, 320-350 °C (30 °C/min). A temperatura do detetor foi 350 °C.</p> <p>CG-EM para HPAs: coluna de sílica fundida 5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Gás de arraste hélio (0,7 mL/min). Modo de injeção splitless, 280 °C, 40 mL/min, tempo de ventilação de 1,5 min). Programação de temperatura do forno: 60 °C, isoterma por 0,5 min, 60-180 °C (25 °C/min), 180-330 °C (6° C/min), 330 °C, isoterma por 6 min. A temperatura do detetor foi de 250 °C.</p>	<p>HTP: 3,70 x 10⁴ a 1,35x10⁵ mg/kg a 25m do centro da plataforma;</p> <p>1,10x10¹ a 3,48x10³ mg/kg de 100 a 130m da plataforma.</p> <p>HPAs: 30,0 a 74,3 mg/kg a 25m da plataforma, para 0,2-2,7 mg/kg a 100 – 130m da plataforma.</p>	<p>Potts et al., 2019</p>
<p>Amostras de solo próximos de poços de perfuração</p>	<p>A extração de HPAs do solo foi feita empregando Soxhlet. As amostras de solo foram misturadas com NaSO₄, adicionadas ao cartucho de extração e extraídas com solução de diclorometano:acetona 1:1 v/v, por 16 h. O extrato foi concentrado em rotoevaporador e solvente substituído por acetonitrila (5 mL). A etapa de clean-up foi realizada empregando coluna de sílica empregando pentano e mistura de diclorometano:pentano (25 mL de cada solvente).</p>	<p>CG-EM para HPAs: coluna capilar 5MS (30m x 0,25 mm x 0,25 µm). Um modo de injeção split 20% foi selecionado com um tempo de divisão de 5 min. Programação de temperatura do forno: 50 °C, isoterma por 1 min., 50-250 °C (8 °C/min), 250-280 °C (10 °C/min). O gás carreador foi hélio 1 mL/min.</p>	<p>HPAs: 49,44 mg/kg para fenantreno, 47,58 mg/kg para dibenzo [a,h] antraceno, 45,28 mg/kg para criseno 33,78 mg/kg para naftaleno, 30,43 mg/kg para antraceno e menos de 30 mg/kg para acenaftaleno, acenafteno, benzo [a] antraceno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, benzo [g, h, i] pireleno, flúor, fluoranteno, indeno [1,2,3-cd] pireno e pireno.</p>	<p>Sarma et al., 2016</p>
<p>Amostras de cascalho</p>	<p>Os HTP foram extraídos empregando procedimento de extração com sulfato de sódio anidro e hexano, em frasco de vidro selado com tampa de PTFE e mantido sob agitação vigorosa via sonificação.</p>	<p>CG-DIC</p>	<p>A concentração de HTP nas amostras de cascalhos não tratadas foi de 17.300 ±.300 mg/Kg.</p>	<p>Kogbara et al., 2016</p>

Cascalhos de atividades de perfuração onshore	Extração dos hidrocarbonetos empregando mistura de solventes acetona-diclorometano 1:1 em banho sonificador.	CG-EM	Σ HPAs : 226,72 – 912,00	Imarhiagbe & Atuanya, 2014
Cascalhos contendo FPBNA aderido	Extração em Soxhlet empregando diclorometano, fracionamento empregando coluna de sílica gel para separação das frações alifáticas e aromáticas.	CG-EM: coluna capilar de sílica fundida (60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Gás carreador He (1 mL/min). Condições analíticas: Programa de temperatura do forno: 50 °C, isoterma por 1 min, 50-120 °C (20 °C/min), 120-310 °C (4 °C/min), 310°C, isoterma por 30 min.	HTP 85.000 mg/kg HPAs (mg/Kg) = 474 \pm 20	Yan et al., 2011
Amostras de cascalhos de atividade de perfuração onshore	Extração em Soxhlet para extração dos hidrocarbonetos e etapa de clean-up empregando coluna de sílica.	CG-EM empregando as condições descritas na norma EPA 8270c	Fração alifática: 44.600 \pm 600 mg/kg Fração aromática: 6.580 \pm 40 (mg/kg)	Leonard et al., 2010

HTP: hidrocarbonetos totais de petróleo; HPAs: hidrocarboneto policíclicos aromáticos; CG-DIC: Cromatógrafo em fase gasosa com detector de ionização de chama; CG-EM: cromatografia em fase gasosa com detector de massas.

3. METODOLOGIA

Ao longo destes 30 meses, foram recebidas 111 amostras, sendo 72 de cascalhos e 39 de fluidos de perfuração. As amostras são de duas fontes distintas: 42 amostras de cascalhos de contraprovas coletadas aleatoriamente no período de dezembro de 2019 a maio de 2021 e 69 amostras de cascalhos e fluidos coletadas em campanhas exclusivas para o projeto, em apenas dois poços dos Campos Jubarte e Marlim Sul. No Apêndice 1, encontram-se as especificações, fornecidas pela Petrobras, de todas as amostras de fluidos e cascalhos recebidas.

As especificações gerais das 72 amostras de cascalho com fluido aderido que serão discutidos neste relatório são:

- 42 Amostras de campos e poços aleatórios (amostras de contraprova):
 - 13 de amostras de cascalho de rochas areníticas;
 - 6 com FPBA aderido;
 - 7 com FPBNA aderido.
 - 30 de amostras de cascalhos de rochas carbonáticas;
 - 20 com FPBA aderido;
 - 10 com FPNA aderido.
- 30 amostras de cascalho de campanhas exclusivas para o projeto:
 - 10 amostras de cascalho de rocha arenítica do Campo Jubarte, poço 59D, com FPBA aderido;
 - 20 amostras de cascalho de rocha carbonática do Campo Marlim Sul, Poço 239H, com FPBA multifuncional (FPBA base glicerina) aderido.

3.1. RECEBIMENTO E PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras de cascalhos foram coletadas e encaminhadas pela Petrobras ao Laboratório de Tecnologia Ambiental I, localizado no Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Campus Maracanã. As amostras foram entregues acondicionadas em frascos plásticos e refrigeradas em gelo dentro de caixas térmicas.

As amostras de cascalhos foram submetidas à secagem (60 °C) em estufa com circulação e renovação de ar - marca Solid Steel - até peso constante. Para as análises químicas, as amostras foram trituradas manualmente utilizando gral e pistilo até obtenção de um sedimento fino com granulometria menor que < 0,005 mm. As amostras foram submetidas a quarteamento para garantir homogeneização, acondicionadas em recipientes de vidro previamente identificados e mantidas em um dessecador vertical, com sílica gel com temperatura controlada.

3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE CASCALHO

As amostras de cascalhos foram caracterizadas através de determinação da concentração de metais e metalóides, análise elementar (CHNS), determinação de Carbono Orgânico Total (COT), determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA).

Para as determinações dos metais e metalóides, as amostras sólidas foram digeridas em meio oxidante sob aquecimento e posterior análise por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). As determinações de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas em Analisador de Carbono Orgânico Total com acessório para amostra sólida. Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram determinados empregando Analisador Elementar (CHNS). Para a caracterização química dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), os compostos orgânicos foram extraídos em Soxhlet e posteriormente analisados por cromatografia em fase gasosa com detector por ionização em chama (CG-DIC). Por fim, a determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foi realizada por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), após etapa de clean-up, para separação das frações alifática e aromática, em coluna de sílica gel empregando solventes hexano e mistura de hexano e diclorometano. No Apêndice 2, encontram-se os relatórios dos ensaios químicos para cada amostra de cascalhos analisada.

A seguir, será apresentada a descrição detalhada da metodologia utilizada em cada análise.

3.2.1. Determinação do teor de metais

A determinação dos metais e metaloides: alumínio (Al), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), silício (Si), vanádio (V), zinco (Zn), arsênio (As), bário (Ba) e mercúrio (Hg) foi realizada por Espectrômetro de absorção atômica por chama Varian -Modelo AA240. Para análises de Hg e As, foi utilizado o acessório modelo VGA-77 para geração do vapor a frio.

3.2.1.1. Digestão das amostras de cascalho

A digestão das amostras de cascalho foi realizada seguindo o método EPA 3050B estabelecido pela agência americana. Uma massa de aproximadamente 0,25 g da amostra de sedimento fino e seco, foi pesada em frascos de Teflon seguindo-se a adição de 5 mL de HNO₃ concentrado PA e 5 mL de H₂O₂ 30% PA. As amostras foram deixadas em repouso por aproximadamente 15 minutos à temperatura ambiente. Ao final desse período, as amostras foram submetidas ao aquecimento assistido por radiação micro-ondas Electrolux utilizando uma potência de 50 watts por 10 min. As soluções obtidas foram filtradas e transferidas quantitativamente para um balão volumétrico de 200 mL. Após acidificado com HNO₃ 5%, as soluções foram avolumadas com água Milli-Q. Este procedimento foi repetido em triplicata.

3.2.1.2. Validação de metodologia analítica de determinação do teor de metais nas amostras de cascalho

Para assegurar os requisitos, características e resultados pretendidos e adequados foi traçado um plano de garantia de qualidade para a acreditação e validação dos métodos de acordo com as orientações do Inmetro, DOQ-CGCRE-008 (08/2018). A amostra comercial *Buffalo River Sediment*, apesar de não conter todos os metais de interesse para o estudo, foi utilizada como referência para validação da metodologia (Tabela 4). Todos os resultados encontram-se dentro do critério de aceitação de 80-120% como sugerido pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC) e pelas orientações do Inmetro DOQ-CGCRE-008 (08/2018).

Para o cálculo da faixa de trabalho, foi construída uma curva de calibração utilizando solução padrão do metal de interesse. Para cada curva seis níveis de concentração. Através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), foi determinada a faixa de trabalho para cada metal.

Tabela 4: Teste de EAA para a amostra de cascalho e o material de referência de Buffalo River Sediment.

Analito	Concentração fornecido pelo fabricante (mg/kg)	Resultado experimental (mg/kg)	Recuperação (%)
Cádmio	2,94	2,800 ± 0,003	95
Chumbo	167	184,0000 ± 0,0007	110
Cromo	118,1	91,100 ± 0,001	79
Ferro	38.700	34.360,1020 ± 0,0003	88
Manganês	544	501,610 ± 0,006	92
Níquel	42,9	45,605 ± 0,001	106
Zinco	408	396,961 ± 0,003	97

Para a construção da curva analítica foram necessários vários níveis de concentração uniformemente distribuídos na faixa de trabalho pretendido. Neste estudo, foram pré determinados sete pontos de concentração, com dez réplicas analisadas de cada concentração e em ordem aleatória.

A linearidade do método foi determinada a partir da curva da faixa de trabalho, calculada a partir da equação da regressão linear utilizando software estatístico (*Action Start*[®]). No software, a linearidade foi observada pela ausência de valores berrantes (*outliers*) para cada nível de concentração, pela homoscedasticidade, ou seja, igualdade das variâncias, coeficiente linear e pela normalidade dos dados. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estimadas pelo software *Action Station* a partir da leitura de soluções padrão em água Milli-Q (Tabela 5)

Para o cálculo do limite de detecção do método, consideram-se os limites de detecção do equipamento multiplicados pelos fatores de diluição utilizados no preparo das amostras. Considerando que para todas as amostras, foi realizado um fator de diluição de 25x para 1,000 g de amostras, o valor de LQM foi determinado a partir da multiplicação de LQE por 25. A Tabela 6 apresenta os limites de detecção (LD) do equipamento e limites de quantificação (LQ) do equipamento e do método para os metais analisados.

A recuperação do analito foi estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do metal. A amostra foi fortificada com o analito em pelo menos

três diferentes concentrações (baixa, média e alta) da faixa de uso do método. O critério de aceitação para a recuperação foi de 80-120%, como sugerido pelas orientações do Inmetro DOQ-CGCRE-008 (08/2018).

Tabela 5: Limites de Detecção e de quantificação dos metais determinados por espectrometria de absorção atômica

Elementos	LDE (mg/L)	LQE (mg/L)	LQM (mg/Kg)
Al	0,2430 ± 0,0004	0,0750 ± 0,0004	18,41 ± 0,01
As	2,62 ± 0,02	7,94 ± 0,02	0,198 ± 0,009
Ba	0,460 ± 0,001	1,394 ± 0,001	34,85 ± 0,03
Cd	0,248 ± 0,003	0,752 ± 0,003	1,88 ± 0,08
Cu	0,0065 ± 0,0003	0,0196 ± 0,0003	0,490 ± 0,008
Cr	0,045 ± 0,001	0,138 ± 0,001	3,45 ± 0,03
Fe	0,0115 ± 0,0003	0,035 ± 0,0003	0,873 ± 0,008
Hg*	1,841 ± 0,009	0,144 ± 0,009	0,139 ± 0,002
Mn	0,103 ± 0,006	0,313 ± 0,006	7,8 ± 0,2
Mo	0,320 ± 0,001	0,971 ± 0,001	27,27 ± 0,02
Ni	0,048 ± 0,001	0,105 ± 0,001	2,63 ± 0,02
Pb	0,0541 ± 0,0007	0,1638 ± 0,0007	4,09 ± 0,02
Si	0,4330 ± 0,0003	1,313 ± 0,0003	32,827 ± 0,008
V	0,1810 ± 0,0004	0,5480 ± 0,0004	13,71 ± 0,01
Zn	0,0193 ± 0,003	0,0585 ± 0,003	1,46 ± 0,08

LDE: Limite de detecção do equipamento; LQE: Limite de quantificação do equipamento; LQM: Limite de quantificação do método.

3.2.2. Análise elementar CHNS das amostras de cascalho

Os teores percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) presentes nas amostras de cascalhos foram determinados empregando analisador elementar da marca Elementar modelo Vario Macro - CHNS. Nesta técnica, os teores de CO₂, NO₂, SO₂ e H₂O são fornecidos diretamente pelo equipamento através da combustão da amostra. Neste modelo, CHNS, a percentagem de oxigênio não é determinada, por ser o gás de combustão. Estes produtos de combustão são separados e quantificados por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica. Como resultado final foi expresso considerando a relação percentual de C, H, N e S na amostra original.

Através de um estudo prévio com diferentes massas de cascalho, foi definido a massa de 50 mg de cascalho como a ideal e com boa reprodutibilidade. O limite de

quantificação para cada elemento foi: CO₂: 0,07%; H₂O: 0,01%; NO₂: 0,01% e SO₂: 0,02%.

3.2.3. Determinação do teor de carbono orgânico total (COT) nas amostras de cascalho

A determinação do teor de carbono orgânico total (COT) nos cascalhos foi feita empregando analisador de carbono total SHIMADZU COT- L com acessório para análise de sólidos modelo SSM - 5000A.

O teor de carbono orgânico total foi fornecido indiretamente pelo equipamento através da diferença entre o teor de carbono total (TC) e o teor de carbono inorgânico (IC). O teor de TC é obtido através de combustão total da amostra em forno a 900 °C e o teor de IC é obtido através da acidificação com ácido fosfórico 1:1 e em forno a 200 °C. Para o IC, o padrão utilizado foi bicarbonato de sódio e para o TC, o padrão utilizado foi o biftalato de potássio. A linearidade da curva de calibração foi avaliada empregando software estatístico *Action Start*, que revelou R² de 0,9996, além da ausência de pontos extremos. Uma massa de aproximadamente 20 mg da amostra de sedimento fino seco foram utilizadas para a análises de TC e IC. O limite de quantificação foi de 0,36% para o COT.

3.2.4. Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

As metodologias utilizadas para determinação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) foram baseadas nas EPA 3540 - Método de extração em Soxhlet para amostras sólidas - e EPA 8015 – Detecção de HTP por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC).

Em um cartucho de extração de celulose para Soxhlet, foram pesados 1g do cascalho, 0,5 g de sulfato de sódio anidro seco e 1 mL de p-terfenil 100 ppm (surrogate). A extração foi realizada utilizando 65mL de diclorometano (Grau HPLC – Merck) e aquecimento controlado para uma taca de 5 a 6 sifonagens por hora e com fluxo de gotejamento entre 2 e 3 gotas por segundo por um período de tempo de 4 horas. Após extração, o solvente foi evaporado até peso constante e o extrato ressuspendido em 1 ml de hexano e analisado por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) Marca Perkin Elmer, modelo Clarus 680 SQ8C, utilizando uma coluna

capilar de sílica fundida com 5% de metil silicone (5MS), dimensões 30-m x 0.53-mm ID e espessura do filme 1.5- μ m. As condições cromatográficas, segundo a metodologia EPA 8015, foram: gás de arraste: hidrogênio (5-7 mL/min); temperatura do injetor: 200 °C; temperatura do detector: 340 °C; programação da coluna: temperatura inicial: 45°C por 3 min; aquecer até 275 °C com uma rampa de 12 °C/min. Manter a 275 °C por 12 minutos. O volume de injeção foi de 1 μ L.

A recuperação de 80 a 120% do surrogate, no caso o terfenil, foi considerada satisfatória com base nas orientações do Inmetro, DOQ-CGCRE-008 (08/2018), considerada a complexidade do material. A linearidade da curva de calibração foi avaliada empregando software estatístico *Action Start*, que revelou R2 de 0,995, além da ausência de pontos extremos.

O teor de HTP foi calculado a partir da área integrada de todos os picos, desde o primeiro até o último (excluindo o solvente e o surrogate). A partir da área total, foi calculado o Fator de calibração (Equação 4):

$$\text{Fator de calibração} = FC = \frac{\text{Área total em U.A.}}{\text{massa de óleo pesada, em nanogramas}} \quad (\text{Equação 4})$$

Para a determinação da área de cada grupo C_n , o padrão *crude oil* (Sigma) que possui uma mistura equimolar de tetradecano (C_{14}), pentadecano (C_{15}), hexadecano (C_{16}) e heptadecano (C_{17}) foi utilizado como referência. A partir do fator de calibração calculado na Equação 4, determinar a massa (em nanogramas) de cada grupo de C_n , conforme a equação 5:

$$\text{massa } C_n = \frac{\text{Área } C_n}{FC} \quad (\text{Equação 5})$$

A massa obtida de cada C_n , em nanogramas, deve ser convertida em concentração de C_n por mg/kg de cascalho. O limite de quantificação para cada C_n foi de 3,3 mg/kg e para o HTP foi de 5,58 mg/kg.

Para a determinação dos hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (HRP), as áreas de todos os sinais resolvidos do cromatograma foram somadas e a massa de FRP calculada a partir da Equação 6:

$$\Sigma \text{massas HRP} = \frac{\Sigma \text{áreas de HRP}}{FC} \quad (\text{Equação 6})$$

A massa total de HRP, em ng, deve ser convertida em concentração de C_n por mg/kg de cascalho.

A concentração da mistura complexa não resolvida (MCNR) foi determinada indiretamente pela diferença entre o teor de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e o teor de hidrocarbonetos resolvidos do petróleo (HRP), equação 7:

$$MCNR = TPH - HRP \quad (\text{Equação 7})$$

Foram realizadas 6 extrações por Soxhlet da mesma amostra: três eram destinadas a análise de HTP por CG-DIC e três destinadas ao fracionamento em coluna de sílica para isolamento dos HPAs.

3.2.5. Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Neste estudo, após a extração da matéria orgânica presente no cascalho por Soxhlet, o extrato seco foi fracionado em coluna de sílica com o objetivo de isolar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) dos demais compostos alifáticos seguindo a metodologia EPA 3630 C. Para a separação dos HPAs, foi utilizada uma coluna de vidro de 25 cm de altura por 1 cm de diâmetro interno empacotada com 3g de sílica ativada em estufa por 16 h a 130 °C. Os compostos alifáticos e o terfenil (surrogate) foram eluídos com 12 mL de hexano. Os HPAs foram eluídos, em seguida, com 15 mL de hexano:diclorometano (1:1). Adicionalmente, mais 15 mL de hexano:diclorometano (1:1) foram utilizados para eluir qualquer quantidade de compostos aromáticos adsorvido na sílica. Todos os solventes empregados apresentam grau HPLC da marca Merck. As três frações coletadas, após evaporação a peso constante e ressuspensão em 1 mL, foram analisadas por cromatografia em fase gasosa com detector de massas (CG-EM), no equipamento marca Bruker modelo SCION 456-CG BRUKER, seguindo as condições cromatográficas descritas na metodologia EPA 8270d (Tabela 6).

Tabela 6: Condições cromatográficas para análise dos HPAs seguindo metodologia EPA 8270D

Coluna cromatográfica	Coluna capilar de sílica fundida revestida de silicone com espessura de filme de 1 µm (DB-5 ou equivalente) - 30 m x 0,25 mm DI (ou 0,32 mm DI).
Temperatura inicial	40°C, manter por 4 min
Programa de temperatura	40-270°C a 10°C/min
Temperatura final	270°C por 10 min
Temperatura do injetor	250-300°C
Temperatura do <i>transfer line</i>	250-300°C
gás de arraste	Hélio a 30 cm/s
volume de injeção	1 µL em splitless

Para integração dos picos, foi utilizado o método de corrente dos íons monitorados (MIC). Este método não se trata de um isolamento dos íons durante a análise, mas sim de um procedimento off-line realizado com a ajuda de um software do sistema do EM para que se escolham quais íons do espectro total serão utilizados em uma reconstituição do cromatograma na qual analisamos apenas o que for importante para a pesquisa.

Os padrões dos 16 HPAs considerados prioritários pela EPA, incluindo os cinco HPAs deuterados para quantificação, foram obtidos da Sigma-Aldrich (USA), apresentando entre 99,5 e 99,9% de pureza. A Tabela 7 apresenta os íons primários e secundários de cada HPA, bem com o seu tempo de retenção.

O fator de resposta foi calculado a partir de uma amostra contendo a mistura padrão dos 16 HPAs e a mistura com cinco HPAs deuterado (naftaleno, acenafteno, fenantreno, criseno e perileno), considerados como padrão interno, ambas a 10 ppm em hexano. A Tabela 8 apresenta os dados cromatográficos característico dos HPAs deuterados.

Tabela 7: Dados cromatográficos para determinação dos HPAs por CG-EM

HPA	Íon primário (m/z)	Íon secundário (m/z)	tr* (min.)
Naftaleno	128	129, 127	12,7
Acenaftileno	152	151, 153	16,9
Acenafteno	154	153, 152	17,0
Fluorene	166	165, 167	18,2
Fenantreno	178	179, 176	20,5
Antraceno	178	176, 179	20,7
Fluoranteno	202	101, 203	23,4
Pireno	202	200, 203	23,9
Benz(a)antraceno	228	229, 226	26,9
Criseno	228	226, 229	26,9
Benzo(b)fluoranteno	252	253, 125	29,9
Benzo(k)fluoranteno	252	253, 125	30,0
Benzo(a)pireno	252	253, 125	31,1
Dibenz(a,h)antraceno	278	139, 279	37,6
Benzo(g,h,i)perileno	276	138, 277	37,2
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	138, 227	39,1

* tr: tempo de retenção

A partir da área de cada HPA e da área de seu HPA deuterado corresponde, utilizando o método SIM e tomando como base o íon primário ou o íon secundário (Tabela 7 e 8), determinou-se o fator de resposta (Equação 8) que foi utilizado para cálculo da massa de todos os HPAs presentes nos cascalhos:

$$FR = \frac{A_{HPA}}{A_{HPA-d}} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: A_{HPA} = área do pico do HPA a ser analisado no item 2.2 (resultado no anexo); A_{HPA-d} = área do pico do padrão interno de HPA deuterado correspondente ao HPA a ser analisado (Tabela 8).

Tabela 8: Dados cromatográficos característicos dos HPAs deuterados

HPA deuterado	HPA correspondente	Íon primário m/z	Íon secundário m/z	TR (min.)
Naftaleno-d8	Naftaleno	136	68	12.764
Acenafteno-d10	Acenafteno, Acenaftileno, Fluoreno	164	162, 160	16.970
Fenantreno-d10	Antraceno; Fluoranteno, Fenantreno	188	94, 80	20.552
Criseno-d12	Benzo(a)antraceno, Criseno, Pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno	240	120, 236	26.914
Perileno-d12	Benzo(b)fluoranteno; Benzo(k)fluoranteno; Benzo(g,h,i)perileno; Benzo(a)pireno; Dibenzo(a,h)antraceno	264	260, 265	31.530

A concentração de cada HPA presente na amostra, foi calculado a partir da equação 9:

$$C_{HPA} = \frac{A_{HPA} C_{HPA-d}}{A_{HPA-d} FR} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

A_{HPA} = área do pico do HPA de interesse

A_{HPA-d} = área do pico do padrão interno de HPA correspondente ao HPA de interesse (Tabela 3)

C_{HPA} = concentração do HPA de interesse, em $\mu\text{g/L}$.

C_{HPA-d} = Concentração do HPA deuterado correspondente ao HPA de interesse, em $\mu\text{g/L}$.

O valor do limite de quantificação de cada HPA foi 1,8 $\mu\text{g/kg}$. A recuperação de 50 a 150% do terfenil foi considerada satisfatória com base nas orientações do Inmetro, DOQ-CGCRE-008 (08/2018) considerando se tratar de uma recuperação envolvendo duas extrações sucessivas, além de se tratar de um analito em baixa concentração adsorvido em uma matriz de elevada complexidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No apêndice 2, são apresentados todos os resultados da caracterização química das 72 amostras de cascalhos fornecidas e de interesse da Petrobras. Os resultados de metais, análise elementar, teor de carbono orgânico total, hidrocarbonetos totais de petróleo e teor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos serão discutidos independentemente. Apenas no relatório final, estudos estatísticos serão realizados visando obter uma correlação entre os resultados. Para facilitar a interpretação, os resultados serão apresentados utilizando gráficos do tipo *Box-Plot* elaborados com todos os dados obtidos, não excluindo aqueles abaixo do limite de quantificação e organizados em três grandes grupos, a saber:

- por tipo de fluidos aderido: 16 amostras com FPBNA (fluido de perfuração base não aquosa), 36 amostras com FPBA (fluido de perfuração base aquosa), 20 amostras com FMULT (fluido multifuncional – Fluido de perfuração aquoso à base de glicerina);
- por tipo de rochas: 23 amostras de cascalho de rochas areníticas e 49 amostras de cascalho de rochas carbonáticas;
- por tipo de poço: 10 amostras de cascalho do poço Jubarte-59D e 20 amostras de cascalho do poço Marlim Sul-239H.

4.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS DE CASCALHOS

A concentração dos metais Al, Ba, Si, V, Zn, Fe, Cu, Pb, Cr, Mn, Ni, As, Hg, Cd e Zn, previstos na IN 01/2018, foi determinada por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Para mercúrio e arsênio foi utilizado o acessório de vapor frio com geração de hidretos. A digestão das amostras foi realizada empregando a norma EPA 3050B. Esta metodologia descreve a digestão parcial com o emprego de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, sendo considerada adequada para determinação da concentração de íons ambientalmente disponíveis, não presos às matrizes de silicatos.

As concentrações de As, Hg, Cd e V ficaram abaixo do limite de quantificação, que foram de 0,199 mg/Kg; 0,139 mg/Kg; 1,88 mg/Kg e 13,7 mg/Kg respectivamente, para todas as amostras de cascalhos analisadas.

Observou-se que 90% das amostras continham concentração de Mo abaixo do limite de quantificação (27,7 mg/Kg), ou seja, apenas duas amostras do campo Búzios (Buz) de rocha carbonática, dos poços 41 e 40 D: 16 -Casc_NA-Carbonático-BUZ-(6013) e 22 -Casc_NA-Carbonático-BUZ-(5908), respectivamente apresentaram concentração de Mo acima do limite de quantificação.

Foi possível observar, que os metais Al, Fe, Si e Ba, por serem componentes dos aditivos – bentonita, baritina dentre outros, encontram-se em elevadas concentrações nas amostras de cascalhos com fluido aderido. Os resultados dos cascalhos coletados aleatoriamente em diferentes poços mostram uma maior dispersão para os cascalhos contendo FPBNA aderido (Figura 2a).

Os cascalhos com FMULT aderido provenientes de um único poço MLS239D, mas em diferentes profundidades, também apresentaram elevadas variabilidade das concentrações de Al, Si e Fe (Figura 2a). Não foi determinado o Ba em todas as amostras de cascalho com fluido aderido por conta do desgaste da lâmpada e não entrega de uma nova para reposição a tempo da entrega deste relatório.

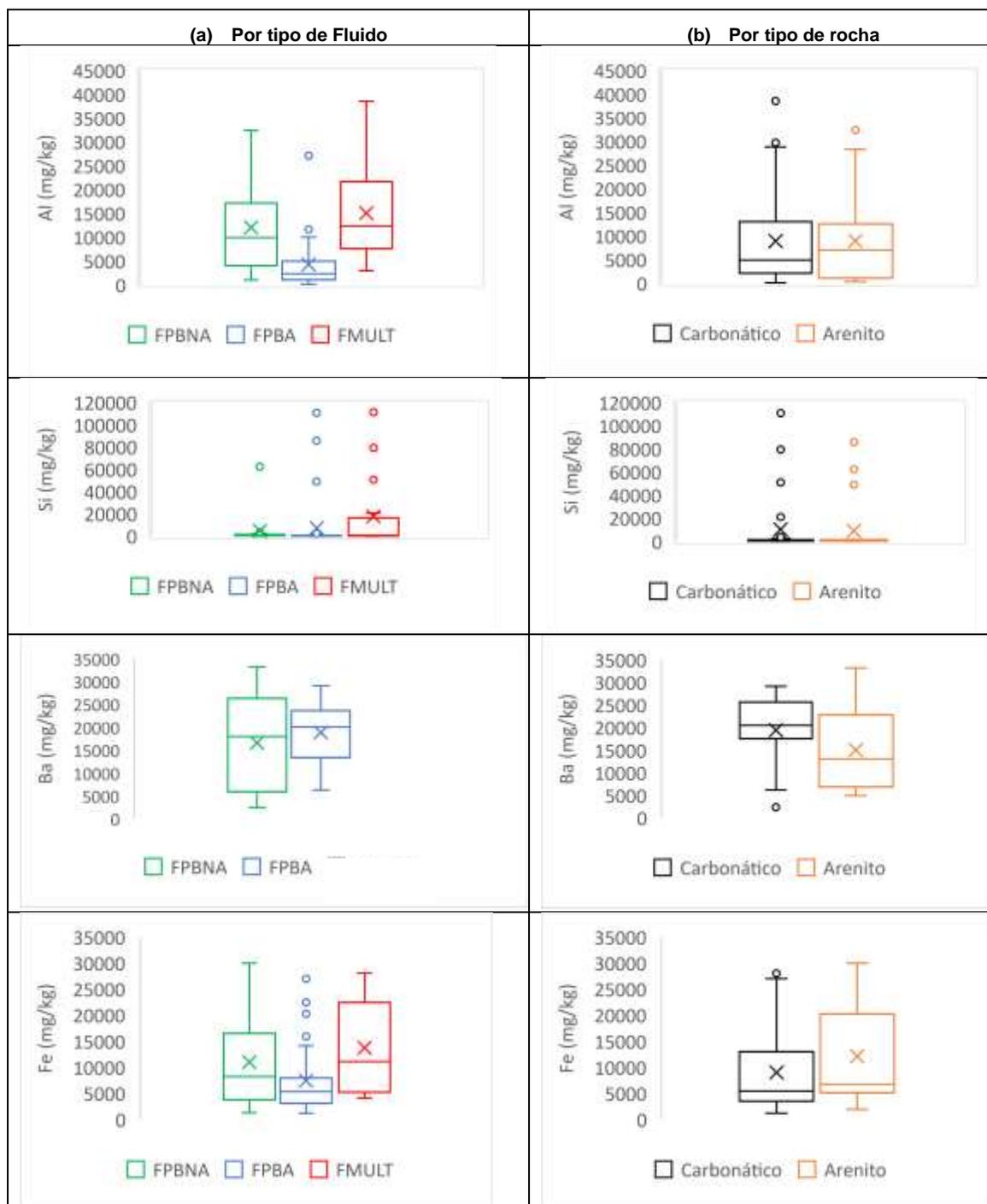
Os metais presentes em maior proporção nas amostras de cascalhos foram Al, Fe e Ba com concentrações medianas, respectivamente: de 9.964 mg/kg, 8.269 mg/kg e 17.940 mg/kg para as amostras contendo FPBNA aderido, de 2.358 mg/kg, 5.370 mg/kg e 19.995,5 mg/Kg nas amostras contendo FPBA aderido, e de 12.356 mg/kg para Al e 11.152,6 mg/kg para Si nas amostras de cascalho com FMULT aderido (Tabela 9).

Tabela 9: Parâmetros estatísticos dos resultados de Al, Si, Fe e Ba obtidos nos cascalhos, considerando o tipo de fluido aderido

Metal (mg/kg)	Fluido	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	N
Al	FPBNA	17.163	1.040	9.964	12.087	16
	FPBA	10.071	150	2.358	4.285	36
	FMULT	38.542	2.996	12.356	15.070	20
Si	FPBNA	2.550	137	904	4.925	16
	FPBA	1.780	78	552,5	7.408	36
	FMULT	21.051	160	929	17.813	20
Fe	FPBNA	30.000	1.350	8.269	11.041	16
	FPBA	14.180	1.220	5.370	7.466	36
	FMULT	28.060	4.145	11.152	1.375	20
Ba	FPBNA	33.150	2.410	17.940	16.549	10
	FPBA	29.000	6.200	19.995	1.879	10
	FMULT	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-

n.a.: não analisada. FPBNA: fluido de perfuração base não aquosa; FPBA: fluido de perfuração base aquosa; FMULT: fluido de perfuração aquoso base glicerina

Figura 2: Dados de concentração de metais Al, Si, Fe e Ba nas amostras de cascalhos analisadas, por tipo de fluido e por tipo de rocha



FPBNA: fluido de perfuração base não aquosa (verde); FPBA: fluido de perfuração base aquosa (azul); FMULT: fluido de perfuração aquoso – base glicerina

Para Si foi observado um baixo valor da mediana, aproximadamente 904 mg/kg, 552,5 mg/kg e 929 mg/kg para os FPBNA, FPBA e FMULT aderido, respectivamente (Tabela 9), em relação as concentrações medianas de Al, Fe e Ba. Para este grupo de amostras, foi observado a presença de pontos extremos (ou *outliers*) nos metais Al (dois *outliers* - FPBA), Fe (quatro *outliers* - FPBA), Si (sete *outliers*, sendo três para FPBA e

FMULT e um FPBNA). Para o Bário, não foram observados pontos extremos nas vinte amostras analisadas (dez para as amostras com FPBNA aderido e dez para as amostras com FPBA aderido). Foi possível observar que 25% das amostras apresentaram concentração de Al inferior a 4.078,75 mg/kg, 1.098,28 mg/kg e 7.666,75 mg/kg (1º quartil), enquanto 75% destas amostras apresentaram concentração deste metal inferior a 17.163,5 mg/kg, 5.021 mg/kg e 21.661 mg/kg (3º quartil), para as amostras de FPBNA, FPBA e FMULT aderido, respectivamente. Para Fe, observou-se que: 25% das amostras continham concentração de Fe inferior a 3.780 mg/kg (para as amostras contendo FPBNA), 3.112,5 mg/kg (para as amostras contendo FPBA) e 5.233,5 mg/kg (para as amostras contendo FMULT) e 75% destas amostras mostravam concentração inferior a 16.509 mg/kg (para as amostras contendo FPBNA), 7.962,5 mg/kg (para as amostras contendo FPBA) e 22.430 mg/kg (para as amostras contendo FMULT). Os gráficos *Box Plot* indicam que as amostras apresentaram expressiva variabilidade de concentração de Si (Figura 2). As concentrações de Si nas amostras de cascalhos contendo FPBNA, FPBA e FMULT aderido variaram de 137 mg/kg a 62.344 mg/kg, 78 mg/kg a 11.0808 mg/kg e 160 mg/kg a 11.1402 mg/kg, respectivamente. Foi observado a presença de *outliers*, o que dificultou a visualização dos quartis.

O valor máximo da concentração, em mg/kg, dos metais Al, Fe, Si, e Ba não sofreram variações significativas, considerando o tipo de rocha de origem: areníticas ou carbonatos (Figura 2b e Tabela 10). As rochas podem ser definidas como um agregado sólido de um ou mais minerais. Areníticas e carbonatos são os tipos de rochas reservatório com maior potencial de armazenamento e abundância na crosta terrestre, contendo as maiores reservas de petróleo do mundo (Tiab; Donaldson, 2004). As características físico-químicas dessas rochas são diretamente ligadas à sua composição mineralógica, sendo constituídas majoritariamente por materiais inorgânicos, tais como o quartzo (SiO_2), para as rochas areníticas, e carbonato de cálcio (CaCO_3), para as rochas carbonáticas (Suguio, 2003).

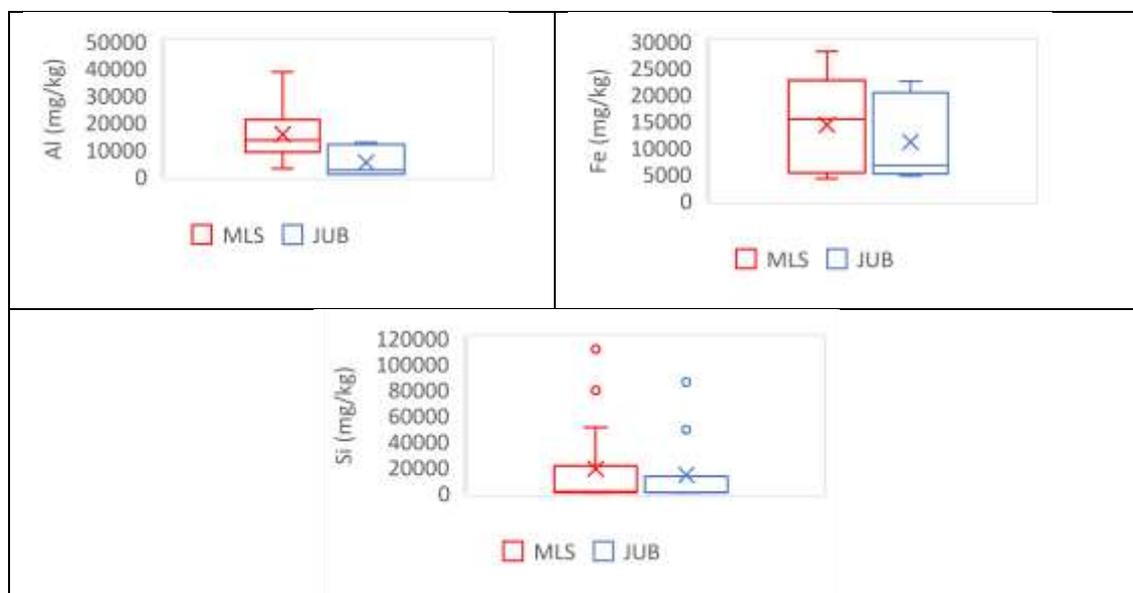
Foram observadas a presença de muitos *outliers* para as concentrações dos metais Al (três *outliers*: dois cascalhos de rochas carbonáticas e um cascalho de rocha arenítica), Fe (um *outlier* em cascalhos de rocha carbonática), Si (nove *outliers*: cinco em rochas carbonáticas e quatro em rochas areníticas) e no Ba (um *outlier* – rocha carbonática). Especificamente para o Si, os pontos extremos estavam muito acima da maioria das concentrações máximas, o que fez com que a média ficasse muito acima da mediana para ambas as rochas.

Tabela 10: Parâmetros estatísticos dos resultados de Al, Si, Fe e Ba obtidos nos cascalhos, considerando o tipo de rocha do poço

Metal (mg/kg)	Rocha	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	N
Al	Carbonática	27.100	150	4.932	3.933	49
	Arenítica	28.300	363	6.997	8.992	23
Si	Carbonática	2.760	78	682	10.179	49
	Arenítica	1.628	125	510	9.112	23
Fe	Carbonática	27.000	1.220	5.482	9.013	49
	Arenítica	30.000	1.960	6.767	12.149	23
Ba	Carbonática	29.164	6.200	20.499	19.429	49
	Arenítica	33.150	1.940	13.125	15.032	23

Os gráficos *Box Plot* das amostras de cascalhos dos poços Jubarte (N=10) e Marlim Sul (N=20) foram comparadas afim de detectar as variações ao longo da profundidade (Figura 3). A variabilidade das concentrações mais expressivas foi observada no poço MLS, com 38.542 mg/kg, 28.060 mg/kg e 1.172 mg/kg para os metais Al, Fe e Si, respectivamente. A distribuição dos dados foi assimétrica positiva para os metais, exceto para o Fe no poço MLS. Apenas o metal Si apresentou *outliers*, sendo dois pontos extremos em cada poços (MLS e JUB).

Figura 3: Dados de concentração de metais Al, Fe e Si nas amostras de cascalhos analisadas nos poços Marlim Sul (em vermelho) e Jubarte (em azul)

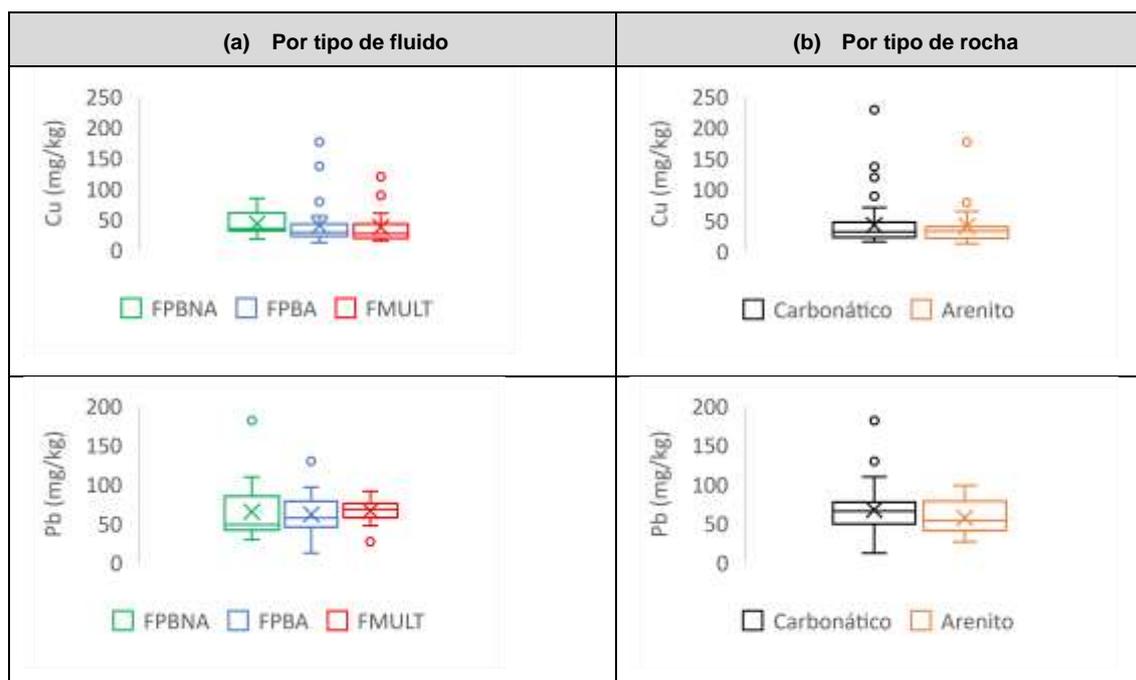


As concentrações medianas de Cu e Pb nas amostras de cascalhos analisadas com FPBNA, FPBA e FMULT aderidas foram 34,95 mg/kg, 28,37 mg/kg, 27,45 mg/kg e 48,5 mg/kg, 57 mg/kg, 67,68 mg/kg, respectivamente. Os gráficos *Box Plot* indicam que o metal Pb apresentou expressiva variabilidade de concentração quando comparado ao

metal Cu (Figura 4). A maior concentração destes metais foi observada nas amostras contendo FPBNA aderido e a menor concentração observada para amostras de cascalhos contendo FMULT aderido. Foi observada a presença de pontos extremos, quatro pontos *outliers* para o metal Cu nas amostras de cascalhos com FPBA aderido, e dois nas amostras de cascalhos com FMULTI aderido. Para o Pb, foram observados dois *outliers* acima dos pontos máximos: concentração de 181 mg/kg em uma amostra contendo FPBNA aderido e concentração de 129 mg/kg para uma amostra contendo FPBA aderido.

De modo geral as amostras de cascalhos contendo FPBNA aderido apresentaram maior variabilidade de concentrações de Pb e Cu que as amostras contendo fluido multifuncional e FPBA. Porém não é possível observar mudança significativa na distribuição de concentração deste metal em função do tipo de rocha.

Figura 4: Dados de concentração de metais Cu e Pb nas amostras de cascalhos analisadas, por tipo de fluido e por tipo de rocha

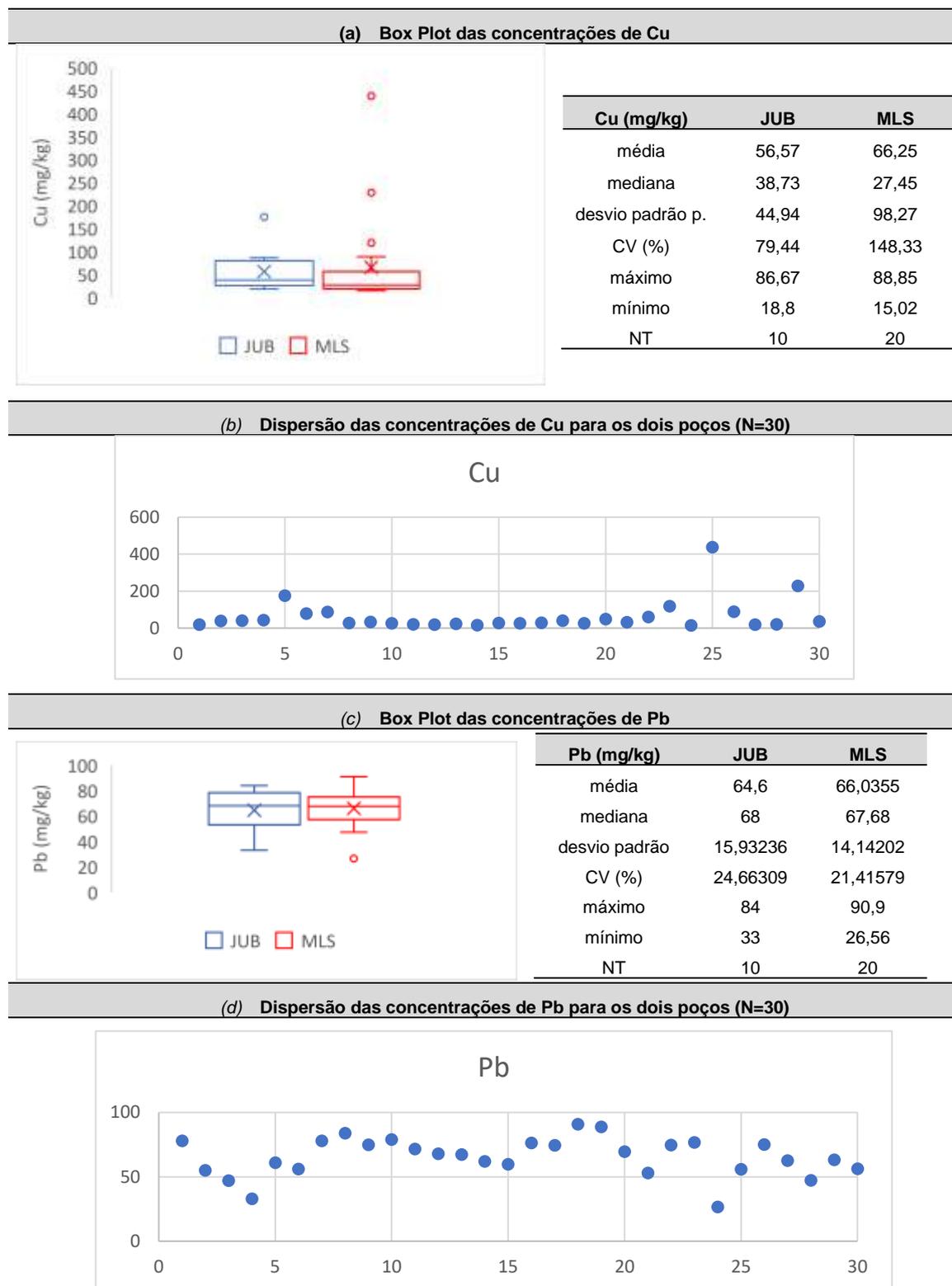


FPBNA: fluido de perfuração base não aquosa (verde); FPBA: fluido de perfuração base aquosa (azul); FMULT: fluido de perfuração aquoso – base glicerina

As concentrações de Pb sofreram variação de 12mg/kg a 109 mg/kg (para os cascalhos de rochas carbonáticas) e 26 mg/kg a 98 mg/kg (para os cascalhos de rochas areníticas). Para o metal Cu a variabilidade das concentrações variaram de 15,02 mg/kg a 65,8 mg/kg (rocha carbonática) e 11,65 mg/kg a 64 mg/kg (rocha arenítica).

Nas amostras de rocha carbonática foram observados dois e cinco pontos extremos nos metais Pb e Cu, respectivamente. No areníticas foi observado dois *outliers* no metal Cu. Não foi detectada uma variação significativa da concentração de Cu e Pb em função do tipo de poço (Figura 5).

Figura 5: Variação das concentrações de Cu dos cascalhos provenientes dos poços Marlim Sul (MLS) e Jubarte (JUB) em diferentes profundidades: (a) *Box Plot*, (b) Dispersão

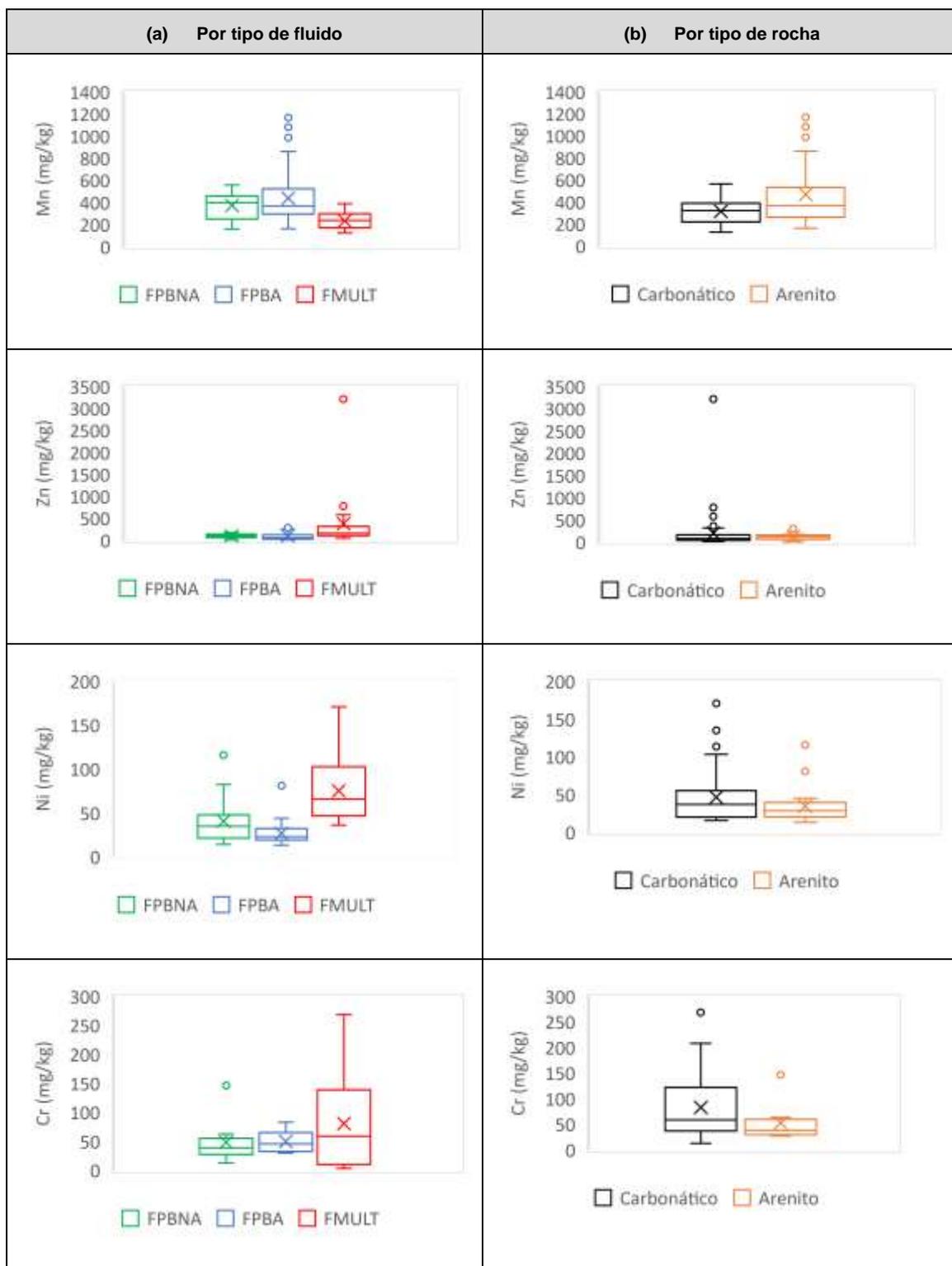


No entanto, a concentração variação de concentração de 15,02 mg/kg a 88,85 mg/kg para as amostras provenientes do poço MLS e 18,8 mg/kg a 86,67 mg/kg para amostras provenientes do poço JUB. Já para o metal Pb, apesar da média ser bem próximas (64 mg/kg a 66 mg/kg, para o poço JUB e MLS respectivamente), os valores foram, para o poço JUB, entre 33 mg/kg a 84 mg/kg e entre 26,56 mg/kg a 90,9 mg/kg para o poço MLS. O poço MLS apresentou um ponto extremo em 26,53 mg/kg (Figura 5). Foi possível observar quatro pontos outliers de concentrações de Cu acima do valor máximo para amostras contendo FPBA e dois pontos outliers para amostras contendo fluido multifuncional, sendo a maioria destas amostras derivadas dos poços Marlim Sul (MLS) e Jubarte (JUB).

As concentrações medianas de Mn, Zn, Ni e Cr observadas foram de 396,88 mg/kg, 100,97 mg/kg, 34,74 mg/kg e 48,42 mg/kg para amostras contendo FPBNA aderido, 366,01 mg/kg, 56,85 mg/kg, 27,70 mg/kg e 45,2 mg/kg para amostras contendo FPBA aderido e 289,11 mg/kg, 159,59 mg/kg, 65,49 mg/kg e 58,87 mg/kg para amostras com FMULT aderido. Foi observada a presença de outlier para estes metais, sendo 3 outliers para o metal Mn, para amostras de cascalhos com FPBA aderido, 2 outliers para metal Zn, em cascalhos com FMULT aderido, 2 pontos outliers para o metal Ni, sendo um ponto em amostra contendo FPBNA e outro para amostra contendo FPBA aderido; além de um ponto outlier para o metal Cr, nos cascalhos com FPBNA aderido. A assimetria dos dados variou para cada tipo de fluido dos respectivos metais (Figura 6a).

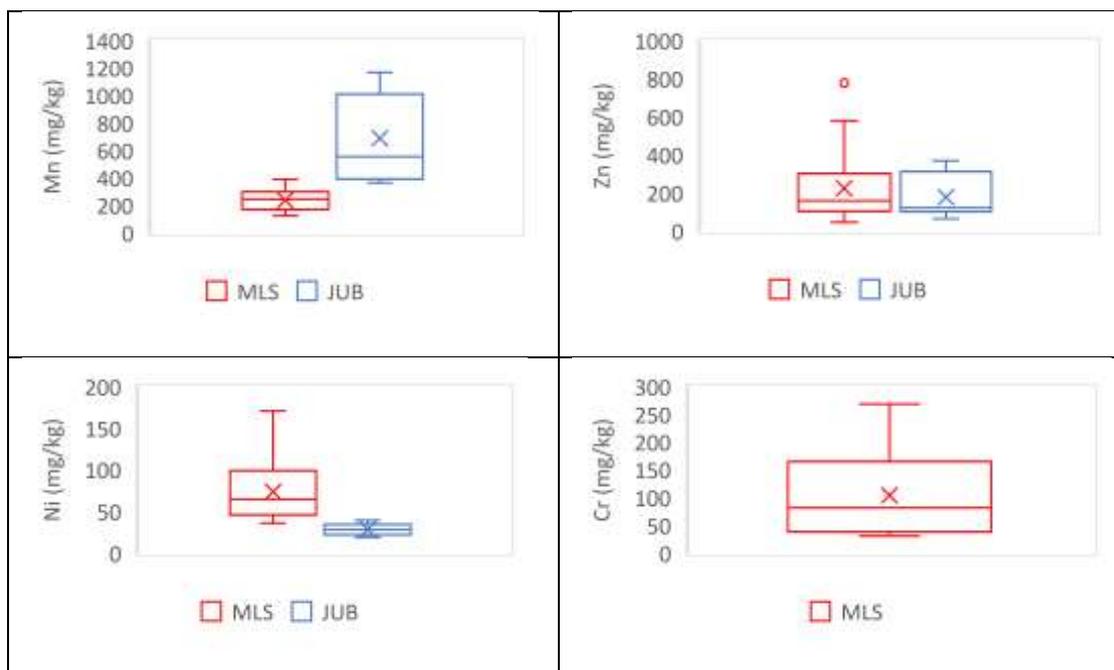
Nos gráficos *Box Plot* das concentrações dos metais Mn, Zn, Ni e Cr em função do tipo de rocha (Figura 6b), a maior variabilidade da concentração dos metais é observada na rocha carbonática, exceto o Mn. Para esses metais, foi possível observar pontos extremos, três *outliers* nos cascalhos provenientes de rochas areníticas para o metal Mn, cinco *outliers* para o metal Zn (quatro *outliers* na rocha carbonática e um *outlier* na rocha arenítica), seis *outliers* no metal Ni (quatro *outliers* na rocha carbonática e dois *outliers* na rocha arenítica) e por fim, dois *outliers* no metal Cr (um *outlier* em cada tipo de rocha). Não foi possível observar variação significativa da concentração de Zn em função do tipo de rocha.

Figura 6: Dados de concentração de metais Mn, Zn, Ni, Cr nas amostras de cascalhos analisadas, por tipo de fluido aderido



As concentrações dos metais Mn, Zn, Ni e Cr sofreram variações significativas nos campos Marlim Sul e Jubarte (Figura 7).

Figura 7: Dados de concentração de metais Mn, Zn, Ni, Cr nas amostras de cascalhos analisadas, por tipo de poço (N=10 para JUB e N = 20 para MLS)



As concentrações de Cr nas amostras do poço JUB ficaram abaixo do LQ < 3,45 ppm, exceto para a amostra do poço Jubarte com 4.410 m que o valor foi de 42,25 mg/kg. No poço MLS, as concentrações de Cr variaram de 31,09 mg/kg a 268,5 mg/Kg. A variabilidade de concentração observada para os metais Mn e Ni foram mais expressivas nos poços JUB e MLS, respectivamente. Também foi observado um ponto extremo relacionado com concentração de Zn acima do valor máximo, sendo esta amostra do poço MLS. A distribuição dos dados foi assimétrica positivos para esses metais.

4.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CHNS NAS AMOSTRAS DE CASCALHOS

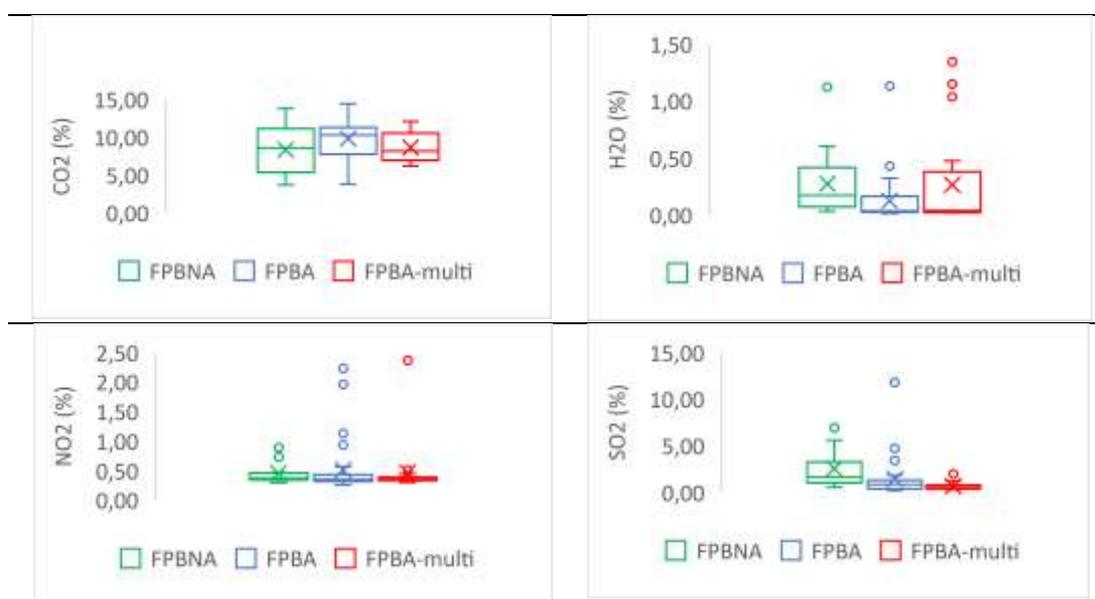
A Figura 8 apresenta os gráficos *Box Plot* contendo dados de dispersão e de distribuição do teor de CO₂, NO₂, SO₂ e H₂O para as 72 amostras de cascalhos contendo FBNA, FBBA e FPBA-MULT aderidos. No Apêndice 2, são encontrados os teores do CHNS das amostras de cascalho analisada.

Os dados da Figura 7 revelam uma maior dispersão na proporção de carbono, dada pela quantidade de CO₂ gerada, para as amostras de cascalhos com FPBNA aderido, quando comparado as amostras com FPBA, variando de 3,7% a 13,8% de CO₂, com coeficiente de variação de 35% (Tabela 12). As amostras com FMULT apresentaram menor dispersão.

A dispersão na proporção de hidrogênio, dada pela quantidade de H₂O gerada, para as amostras de cascalho de perfuração não apresentou variação significativa entre os três tipos de fluidos aderidos (Figura 7). É observado pontos berrantes (*outliers*) em amostras de cascalhos com FPBA e FMULT aderido do mesmo poço, sendo eles: o poço JUB e o poço BZU, respectivamente.

A mediana do teor de SO₂ nas amostras de cascalhos analisadas foram de 1,0%, 1,9% e 0,7% para as amostras com FPBA, FPBNA e FMULT, respectivamente (Figura 8). A análise dos gráficos Box Plot revela variabilidade expressiva do teor de SO₂ nas amostras com FPBNA aderido, em torno de 1 à 5%. A dispersão dos teores de SO₂ mostrou-se semelhante para amostras contendo FPBA ou FMULT aderido, variando de 0 a 2%. Para amostras contendo FPBNA aderido, foi possível observar que 25% das amostras apresentaram teor de SO₂ inferior a 1,1% (1º quartil), enquanto 75% destas amostras (3º quartil) apresentaram concentração deste metal inferior a 3,8 %. Para as amostras de cascalho com FPBA aderido foram observados pontos extremos para várias amostras de um mesmo poço (OATP). De modo geral, foram detectados nos cascalhos com os três fluidos aderidos valores discrepantes.

Figura 8: Box Plot para o teor de CHNS (%) em amostras de cascalho por tipo de fluido aderido, N=72

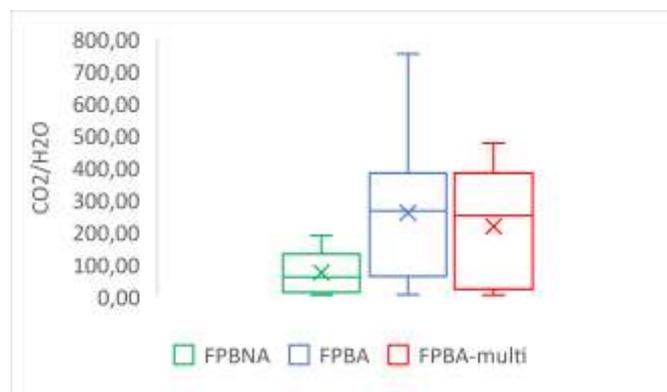


O teor de nitrogênio, dado pela quantidade de N₂O gerada, não foi expressivo para amostras de cascalho contendo os três tipos de fluidos aderidos, ficando abaixo de 1% (Figura 8). As amostras de cascalhos com fluido FPBA e FMULT apresentaram os dados assimétricos positivos de percentual de NO₂.

Na Figura 9, pode ser observado o gráfico *Box Plot* da relação do teor de CO₂/H₂O para as amostras de cascalhos com fluido aderido. A análise dos gráficos *Box Plot* não

revela variabilidade expressiva do teor de CO₂/H₂O para as amostras com FPBNA e FMULT aderido, entretanto, há uma grande diferença na proporção CO₂/H₂O para amostras contendo FPBNA aderido (6,8 a 753,7).

Figura 9: Box Plot da relação CO₂/H₂O em amostras de cascalho por tipo de fluido aderido, N=72



Foi possível observar que 25% das amostras (1° quartil) das amostras de cascalhos com FPBA aderido apresentam proporção de CO₂/H₂O inferior a 30%, enquanto 75% destas amostras (3° quartil) apresentaram concentração de CO₂/H₂O inferior a 351%; 25% das amostras de cascalhos com FMULT aderido apresentaram proporção CO₂/H₂O inferior a 60% e 75% destas amostras mostravam concentração inferior a 340%. Uma elevada razão entre as proporções CO₂/H₂O nas amostras de cascalhos contendo FPBA pode indicar uma proporção maior de compostos cíclicos ou olefínicos em relação aos compostos parafínicos. Já uma menor razão de CO₂/H₂O para os cascalhos contendo FPBNA aderido pode indicar uma maior concentração de n-parafinas (Tabela 12).

Tabela 11: Parâmetros estatísticos dos resultados de CO₂ e H₂O obtidos nos cascalhos, considerando o tipo de fluido aderido

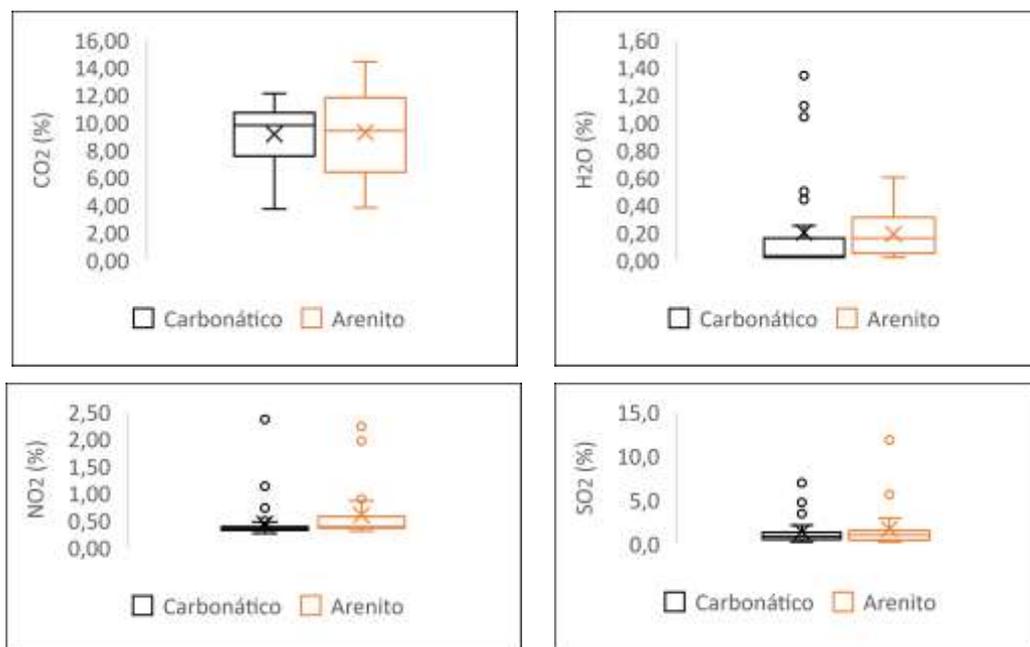
Tipo de fluido aderido	Valor Máximo	Valor mínimo	mediana	media	desvio padrão p	CV (%)	N
CO₂(%)							
FPBNA	13,80	3,70	8,60	8,37	3,01	35	16
FPBA	14,43	3,78	10,28	9,83	2,39	24	36
FMULT	12,12	6,20	8,17	8,66	1,86	21	20
H₂O(%)							
FPBNA	0,60	0,03	0,27	0,27	0,20	73	16
FPBA	0,32	0,02	0,12	0,12	0,20	160	36
FMULT	0,48	0,02	0,27	0,27	0,41	148	20
CO₂/H₂O							
FPBNA	190,49	5,64	61,38	74,76	61,03	82	16
FPBA	753,67	6,80	266,28	260,22	198,13	76	36
FMULT	477,46	5,70	252,19	217,54	179,47	83	20

LQ para CO₂ = 0,07% e LQ para H₂O = 0,01%

Quando são avaliados os teores de CO₂ das amostras de cascalhos provenientes de rochas arenítica (N = 42) e carbonática (N=30), observa-se ausência de pontos

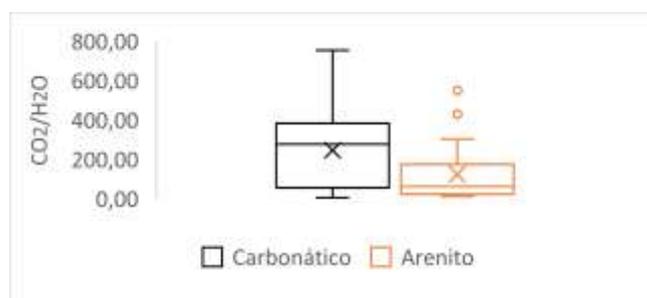
extremos e percentagens medianas de CO₂ próximas: 9,2% para os cascalhos de rochas carbonáticas e 9,1% para os cascalhos de rochas areníticas (Figura 10). Foram observados cinco pontos extremos relativos aos teores percentuais de hidrogênio, expressos com base na geração de H₂O, para amostras de cascalhos de rochas carbonáticas.

Figura 10: Box Plot para o teor de CHNS (%) em amostras de cascalho por tipo de rocha, N=72



Para avaliação da proporção C/H (Figura 11) observa-se que as rochas carbonáticas (N=30) apresentam uma maior proporção de carbono em relação ao hidrogênio, com a mediana em 246,07.

Figura 11: Box Plot da relação CO₂/H₂O em amostras de cascalho por tipo de rocha do poço, N=72



Para as amostras de cascalhos de rochas areníticas (N=42), a proporção C/H foi quase a metade, 124,35, em relação a proporção de C/H de cascalhos de rochas carbonáticas (Tabela 12). Este resultado indica que a matéria orgânica presente no

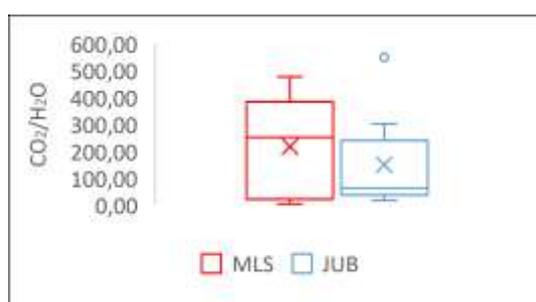
cascalho carbonático deve apresentar maior teor de parafínico. Isso é esperado considerando que a maioria dos cascalhos provenientes das rochas carbonáticas possuem FPBNA aderido.

Tabela 12: Parâmetros estatísticos da proporção C/H para os cascalhos por tipo de rocha

Parâmetro	Valores	
	Carbonática	Arenítica
Média	246,07	124,35
Mediana	277,80	62,00
Mínimo	5,6	12,2
Máximo	753,70	302,81
Desv Pad P	193,01	138,91
CV	78	111
N	49	23

Quando se avalia a proporção entre a relação C/H nas amostras coletadas nos poços Marlim Sul (N=20) e Jubarte (N= 10) mas em diferentes profundidades observa-se uma grande variabilidade dos valores (Figura 12). A maior mediana observada para os cascalhos do poço MLS (C/H = 252,2) pode ser devido a presença da glicerina no FMULT aderido em comparação ao FPBA aderido nos cascalhos do poço JUB (C/H = 63,3).

Figura 12: Box Plot da relação CO₂/H₂O em amostras de cascalhos dos Poços JUB-59D e MLS-239H (N=32)



Parâmetro	Valor	
	MLS	JUB
Média	217,53	150,21
Mediana	252,2	63,3
Mínimo	5,71	17,82
Máximo	477,51	302,82
Desv Pad P	179,48	161,22
CV	82	107
N	20	10

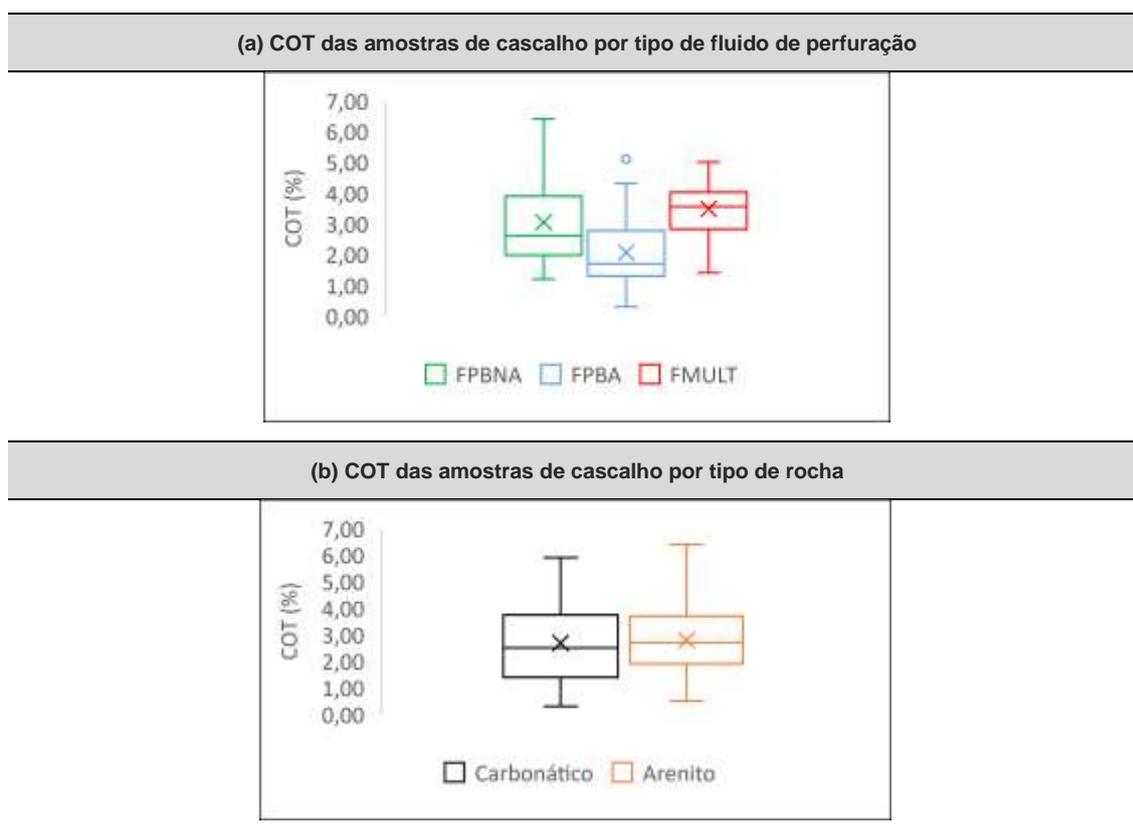
4.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NAS AMOSTRAS DE CASCALHOS

O teor de carbono orgânico total (COT) é uma determinação importante porque pode dar informações sobre possíveis contaminações orgânicas presentes nos cascalhos. O teor COT fornece o somatório da percentagem de carbono orgânico

presente que pode ser oriundo do fluido (parafinas, olefinas, ésteres, éteres, acetais) ou do óleo da zona produtora (hidrocarbonetos totais de petróleo HTP, mistura de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e HPAs).

A Figura 13 apresenta gráficos Box Plot dos teores de COT das 72 amostras de cascalhos recebidas.

Figura 13: *Box Plot* para o teor de COT (%) em amostras de cascalho, N=72



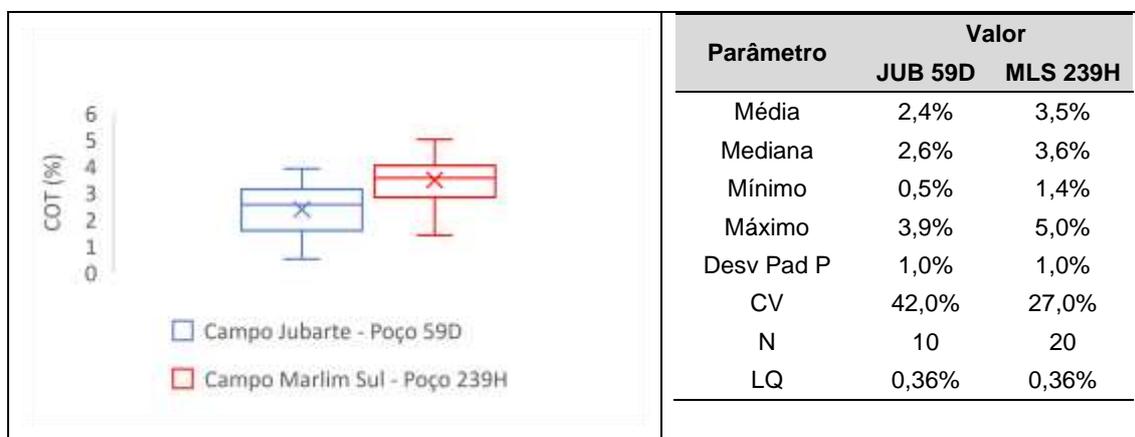
Considerando a separação das amostras de cascalho por tipo de fluido aderido (Figura 14a) foi possível observar medianas de COT de 2,6%, 1,7% 3,6% para amostras contendo FPBNA, FPBA e FMULT aderido, respectivamente. Foi possível observar que 25% das amostras contendo FPBNA aderido apresentaram teor de COT inferior a 1,97% (1º quartil), enquanto 75% destas amostras apresentaram teor de COT inferior a 3,9% (3º quartil). Para as amostras contendo FPBA aderido, 25% continham teor de COT inferior a 1,3 e 75% destas amostras mostravam teor de COT inferior a 2,77 % (3º quartil). Para as amostras de cascalhos com FMULT aderido os valores foram: 2,8 % para o primeiro quartil (25% das amostras) e 4,0% para o terceiro quartil (75% das amostras). Os teores de COT variaram entre 1,2% a 6,4%, 0,3% a 5,1% e 1,4% a 5,0% para as amostras de cascalhos com FPBNA, FPBA e FMULT aderido, respectivamente. Os dados apresentados no gráfico *Box Plot* (Figura 13a) indicam elevada variabilidade do teor de

COT para as amostras de cascalhos com FPBNA aderido, com uma distribuição assimétrica positiva, ou seja, próximo ao primeiro quartil. Foi observado apenas um outlier para as amostras de cascalhos contendo FPBA aderido.

Não foi possível observar diferenças significativas na mediana nem nos pontos mínimos e máximos de teores de COT, em função da separação das amostras por tipo de rochas – areníticas ou carbonáticas – (Figura 13b). A mediana para as amostras carbonáticas foi de 2,68% e para as amostras areníticas 2,78%. Nenhum outlier foi observado neste tipo de abordagem.

A Figura 14 apresenta os teores de COT para as amostras de cascalhos coletadas em campanhas exclusivas para o projeto, em dois diferentes poços com profundidades distintas. Os dois poços são provenientes de rochas areníticas, sendo os cascalhos coletados no Campo Jubarte – poço 59D com FPBA aderido e os cascalhos coletados no Campo Marlim Sul – poço 239H, com FPBA – multifuncional aderido. Para estas amostras é possível observar pequena variabilidade de teores de COT, sendo os teores medianos de COT de 2,6% para as amostras do campo Jubarte e 3,6% para as amostras do Campo Marlim Sul.

Figura 14: Box Plot para a percentagem de carbono orgânico total (COT) em amostras de cascalhos dos Poços JUB-59D e MLS-239H (N=32)



Especificação das amostras: Poço JUB-59D com FPBA aderido e poço MLS-239H com FMULTI aderido

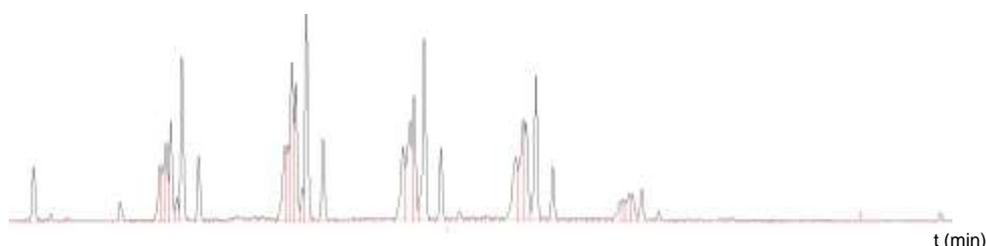
4.4. DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO

A extração dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) nos cascalhos foi realizada por Soxhlet. As amostras de cascalhos foram contaminadas com p-terfenil, visando avaliar a percentagem de recuperação deste composto (considerado de surrogate). Os extratos foram analisados por CG-DIC. As recuperações de p-terfenil fora da faixa de recuperação aceitável pelo Inmetro, de 80 a 120%, foram desprezadas. Cada

processo de extração foi realizado em triplicata e cada extrato foi injetado três vezes no CG-DIC.

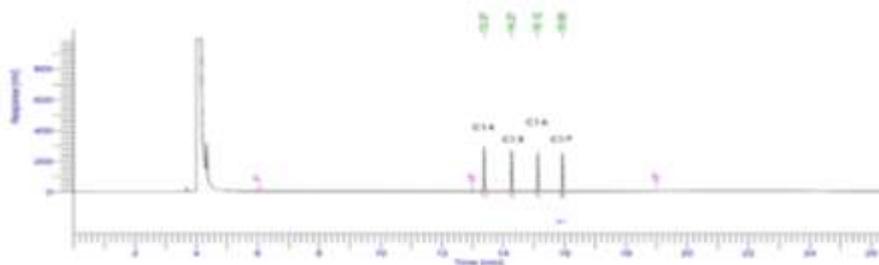
A presença da olefina comercial Resolution oleflux 1418[®] no FPBNA, confere ao extrato orgânico do cascalho um padrão de série homóloga de hidrocarbonetos no CG-DIC. A série homóloga é caracterizada por u, conjunto de grupos de picos com tempo de retenção equidistantes a aumentos sucessivos de unidades metilênicas CH₂ na cadeia parafínica (Figura 15). A integração de todos os sinais, excluindo o solvente, fornece a concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) presentes no cascalho.

Figura 15: Cromatograma típico de uma amostra de cascalho com FBNA aderido, com ausência do solvente



Por comparação com o padrão comercial de óleo cru (*crude oil*[®]) contendo uma mistura equimolar de 4 n-parafinas - C₁₄ a C₁₇ (Figura 16), foi possível assinalar os grupos C_n da série homóloga do cromatograma da Figura 15.

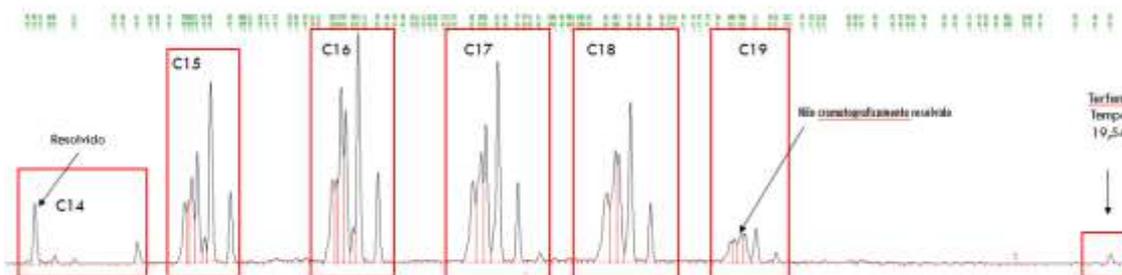
Figura 16: Cromatograma do padrão comercial de óleo cru contendo uma mistura equimolar das n-parafinas C₁₄, C₁₅, C₁₆ e C₁₇.



Após a identificação dos grupos C_n, os sinais resolvidos – aqueles com boa separação e estreita largura de base, foram integrados. O somatório destas áreas corresponde ao grupo denominado Hidrocarbonetos resolvidos de Petróleo (HRP). A diferença da concentração entre os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e os HRP constitui a Mistura Complexa Não resolvida (MCNR). Esta identificação é importante porque pode ser indicativo da presença de cicloalcanos de difícil degradação nestas

amostras. O pico em 19,54 min corresponde ao p-terfenil (Figura 17), padrão surrogate utilizado para avaliação da percentagem de recuperação do óleo.

Figura 17: Cromatograma de um extrato típico do cascalho com FPBNA aderido, com a identificação dos grupos Cn da série homóloga.

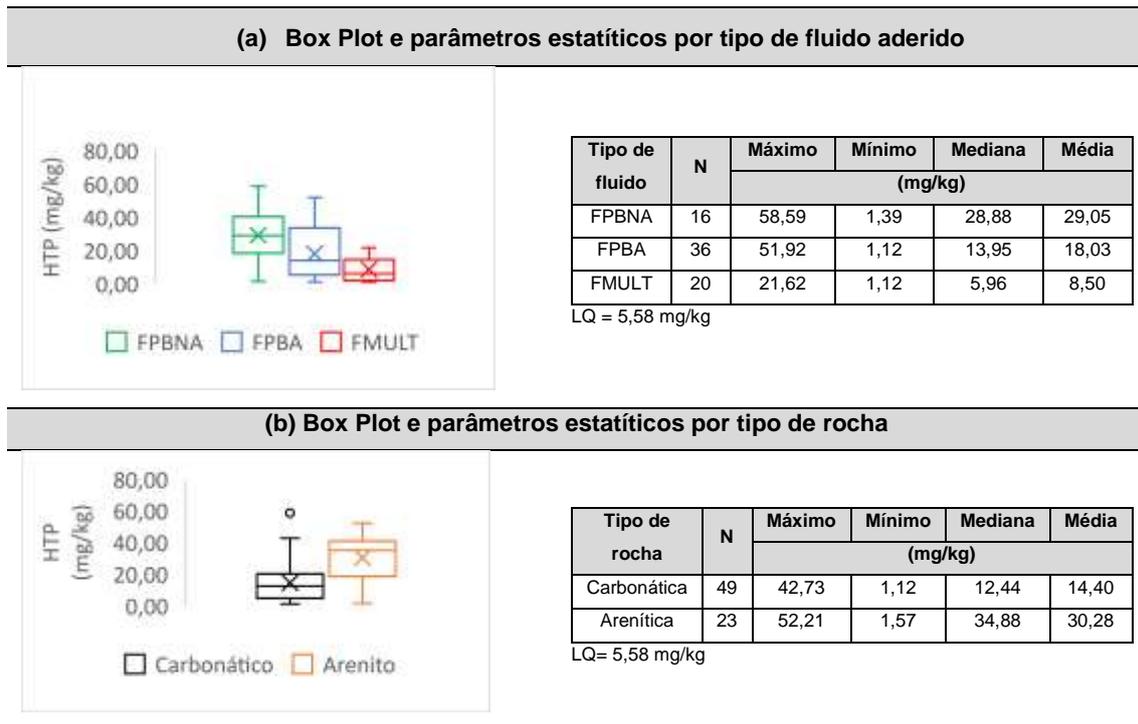


Para exemplificar, foram marcados um padrão de um sinal resolvido e de um sinal não resolvido. A área do pico correspondente ao terfenil ($t = 19,54$ min) foi utilizada para o cálculo da percentagem de recuperação do óleo.

4.4.1. Avaliação dos hidrocarbonetos totais de petróleo

A Figura 18 apresenta os gráficos de *Box Plot* para a concentração de HTP das 72 amostras de cascalho com FPBNA, FPBA e FPBA-MULT aderido. Não foram excluídos os valores abaixo do limite de quantificação de 3,3 mg/kg. Para os três grupos de amostras analisadas não foi observado nenhum ponto extremo. As concentrações de HTP para as 16 amostras de cascalho com FPBNA aderido sofreram variação de 1,39 mg/kg a 58,59 mg/kg. A concentração mediana de HTP nestas amostras foi de 28,88 mg/kg. Estas concentrações apresentam simetria. Foi possível observar que 25% das amostras (primeiro quartil) apresentaram concentração de HTP inferior a 17,64 mg/kg, enquanto 75% destas amostras (terceiro quartil) apresentaram concentração menor a 41,95 mg/kg.

Figura 18: *Box Plot* das concentrações de HTP das amostras de cascalho e parâmetros estatísticos obtidos a partir dos *Box Plot*: (a) por tipo de fluido; (b) por tipo de rocha

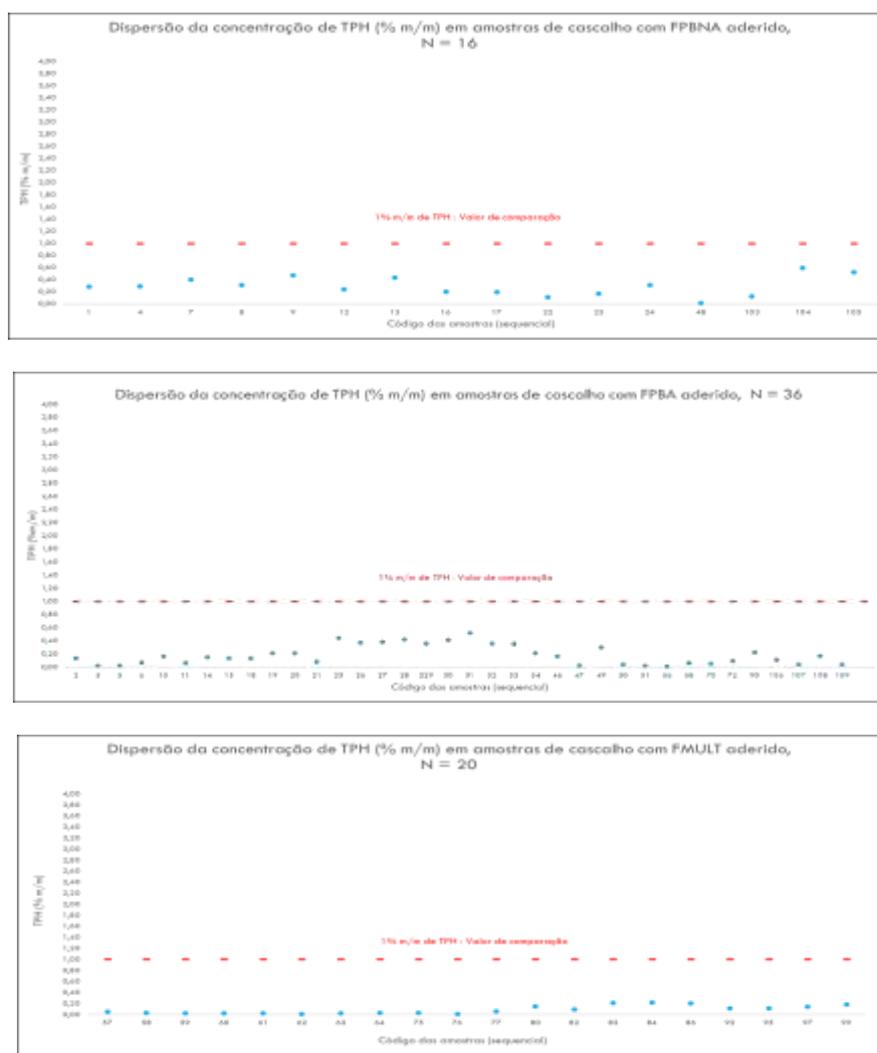


Para as 36 amostras de cascalho com FPBA aderido (Figura 18a), as concentrações de HTP sofreram variação de 1,12 mg/kg a 51,92 mg/kg. A concentração mediana foi de 13,95 mg/kg e não foi observado simetria nos resultados, o que confere dados assimétricos positivos, visto que a mediana está próxima ao primeiro quartil. Foi possível observar que 25% das amostras apresentaram concentração de HTP inferior a 5,19 mg/kg, enquanto 75% destas amostras apresentaram concentração deste metal inferior a 33,56 mg/kg. Por fim, para as 20 amostras de cascalho com FPA base glicerina (FMULT) aderido, o gráfico de *Box Plot* (Figura 18a) apresentou uma menor variabilidade das concentrações de HTP, quando comparado aos outros dois grupos de fluidos. É observada uma de faixa de 1,12 mg/kg a 21,62 mg/kg. A concentração mediana de HTP encontra-se em 5,96 mg/kg. Não foi observado simetria nos resultados, o que confere dados assimétricos positivos. Foi possível observar que 25% das amostras contendo FMULT aderido apresentaram concentração de HTP inferior a 1,98 mg/kg, enquanto 75% destas amostras apresentaram concentração deste metal inferior a 14,49 mg/kg.

Foi observado que os cascalhos provenientes de rocha carbonáticas apresentaram um ponto extremo e a concentração mediana de TPH foi bem menor do que as amostras de cascalhos proveniente de rochas areníticas: 12,44 e 34,88 mg/kg, respectivamente (Figura 18b).

De acordo com os dados de concentração de HTP (%m/m) para as amostras de cascalhos com FPBNA, FPBA e FMULT aderido, todas as amostras apresentaram percentagem mássica menor ou igual a 1% (Figura 19). As amostras de cascalhos com FPBNA, FPBA e FMULT aderido apresentaram porcentagem que variaram de 0 – 0,60 %m/m; 0 – 0,59 %m/m e 0 - 0,20 %m/m, respectivamente.

Figura 19: Gráfico de dispersão da concentração de HTP (% m/m)



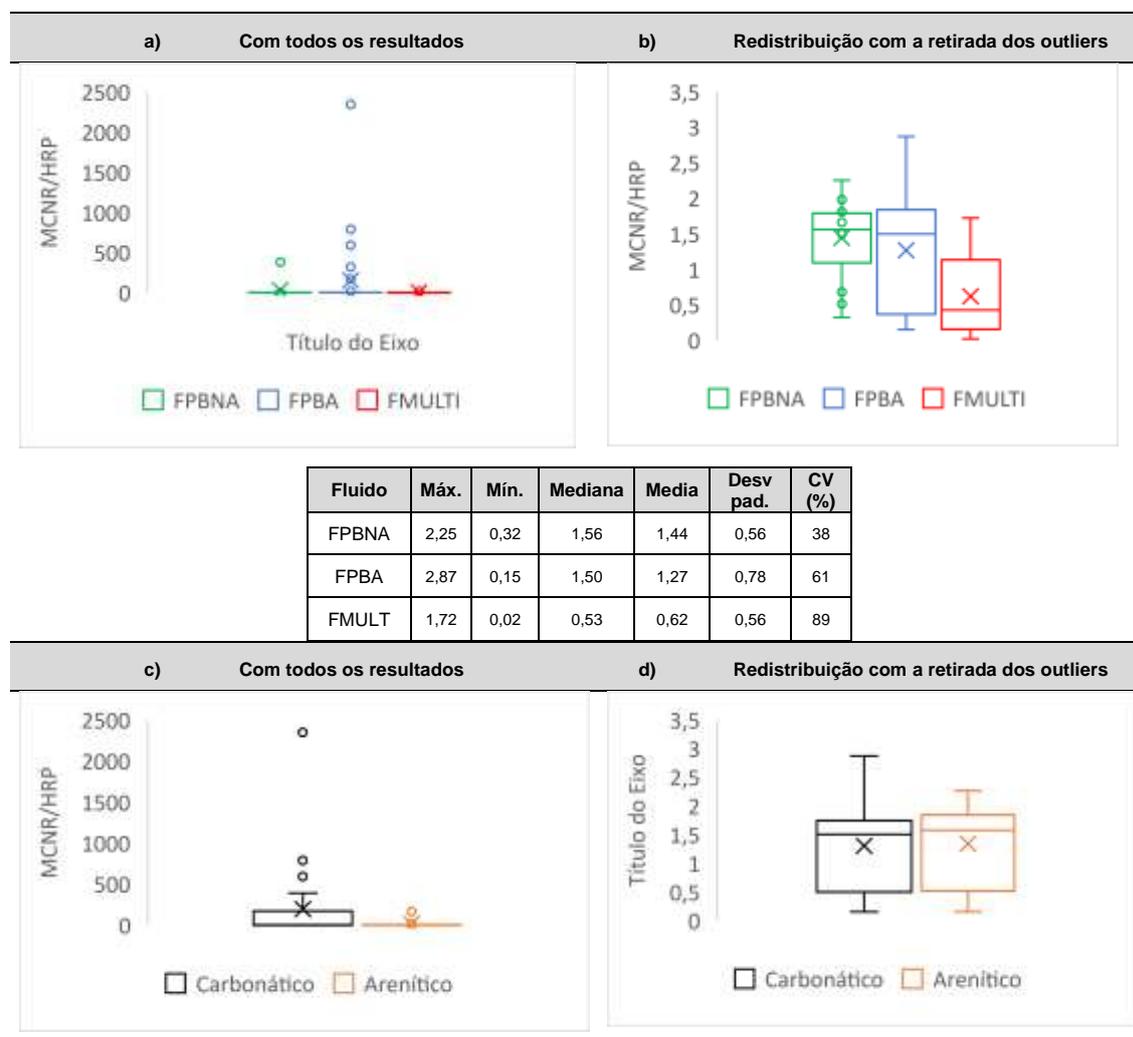
4.4.2. Relação da mistura complexa não resolvida com os hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (MCNR/HRP)

A mistura complexa não-resolvida (MCNR), caracterizada pela elevação da linha base dos cromatogramas na fração de alifáticos, está relacionada à presença de compostos ramificados e cíclicos nestas amostras (Gough & Rowland, 1990). Devido à sua semelhança estrutural, estes compostos não conseguem ser separados uns dos

outros por CG-DIC. Estes compostos, normalmente são mais recalcitrantes do que os compostos lineares, que são resolvidos na cromatografia (HRP: hidrocarbonetos resolvidos de petróleo).

Os gráficos *Box Plots* com a razão MCNR/HRP para as 72 amostras de cascalho estão apresentados na Figura 20. Por conta dos outliers a visualização da variabilidade dos dados entre o primeiro e terceiro quartil ficou comprometida, dessa forma, outro gráfico foi gerado para melhor visualização (Figura 20b). Observou-se uma variação estreita da razão MCNR/HRP para todas as amostras de cascalhos analisadas, entre 0,02 a 2,87, e que os cascalhos com FMULT aderido apresentam a menor proporção de MCNR/HRP, com uma razão MCNR/HRP mediana em 0,53.

Figura 20: *Box Plot* das concentrações de HTP das amostras de cascalho e parâmetros estatísticos obtidos a partir dos *Box Plot*: (a) por tipo de fluido; (b) por tipo de rocha



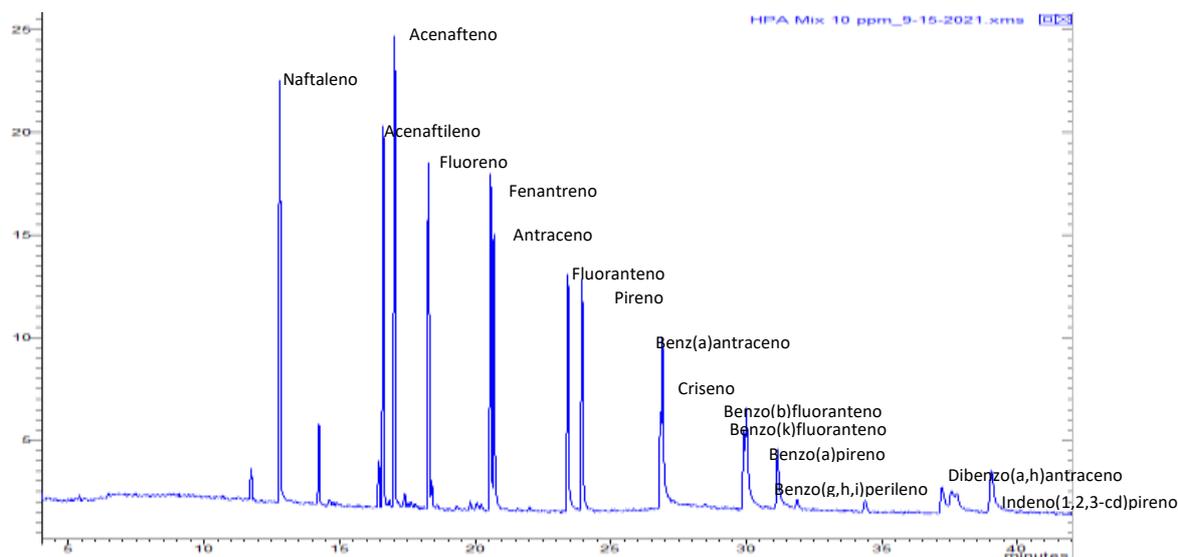
Conforme observado na Figura 20a, foram identificados 8 *outliers* para a razão MCNR/HRP muito acima da mediana que foi em 1,50 mg/kg para as amostras de cascalho com FPBA aderido. A faixa de valores destes outliers ficou entre: 16,84 mg/kg a 2.343,33 mg/kg. Dentre as amostras analisadas, os cascalhos com FMULT aderido foi que apresentou menor variabilidade para a relação MCNR/HRP e apenas 2 (um) *outlier* (15,82 e 3,2 mg/kg) para a mediana em 0,53 mg/kg. Para os cascalhos com FPBNA aderido, a relação MCNR/HRP mostrou que os dados variaram de 0,32 a 2,25. A mediana desta relação foi 1,56 e não foi observado simetria nos resultados, sendo os dados assimétricos negativos. Foi possível observar que 25% das amostras apresentaram concentração de HTP inferior a 1,09 mg/kg, enquanto 75% destas amostras apresentam esta relação inferior a 1,79 mg/kg. Por fim, para as amostras de cascalhos com FPBA aderido, foi observado que a relação MCNR/HRP sofreu variação de 0,15 a 2,87. A mediana encontra-se em 1,50 e não foi observada simetria nos resultados, sendo os dados assimétricos negativos. Foi possível observar que 25% das amostras apresentaram relação entre hidrocarbonetos resolvidos e não resolvidos inferior a 0,36 mg/kg, enquanto 75% destas amostras apresentaram esta relação inferior a 1,84 mg/kg.

As Figuras 20c e 20d estão apresentados os *Box Plots* dos resultados de MCNR/HRP comparando os dois tipos de rochas, areníticas e carbonáticas, com os outliers e sem os outliers, respectivamente. Foi observado que os cascalhos provenientes da rocha carbonática foram os que apresentou o maior número de pontos extremos (total de 9), variando de 2.343,33 a 3.2. A mediana da relação de MCNR/HRP 1,06 para os cascalhos provenientes das rochas carbonáticas e 1,56 para os cascalhos provenientes das rochas areníticas.

4.5. DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

A Figura 21 apresenta o cromatograma do padrão equimolar dos 16 HPAs considerados prioritários pela EPA, na concentração de 10 ppm, excluindo o solvente, adquirido pelo método cromatograma de íons totais (CIT) no CG-EM. A integração de cada HPA foi realizada utilizando o método de corrente dos íons monitorados (MIC), conforme relação carga/massa apresentada na Tabela 7. O limite de quantificação para cada HPAs foi de 18 µg/kg. Quando foram avaliados todos os HPAs, o limite de quantificação foi de 0,29 mg/kg. Este número foi obtido multiplicando o limite de quantificação obtido para um HPA multiplicando por 16, que é o número total de HPAs.

Figura 21: Cromatograma do padrão equimolar dos 16 HPAs considerados prioritários pela EPA. Concentração: 10 ppm de HPAs, solvente excluído, método analítico: CIT/CGEM

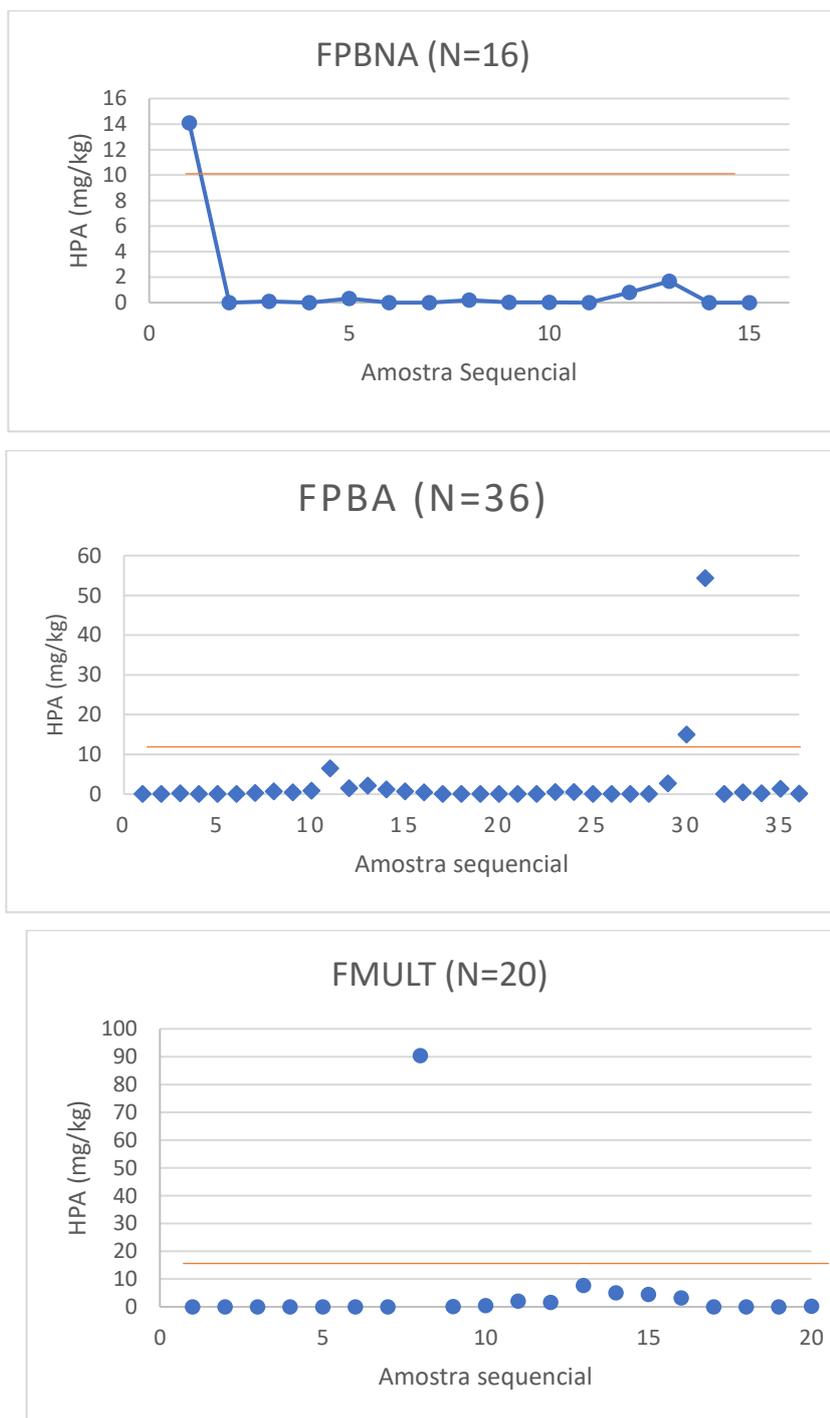


A Figura 22 apresenta os gráficos de dispersão da concentração do Σ HPAs, em ppm, para as 72 amostras de cascalhos estudadas. Para facilitar a visualização, uma linha horizontal em 10 ppm marca o limite máximo permitido pela IN 01/2018 para HPAs. Observa-se que os cascalhos com FPBNA e FMULT aderidos apresentaram um ponto com valor acima do permitido: 14,09 mg/kg e 90,43 mg/kg respectivamente. Os cascalhos com FPBA aderido, de um universo de 36 amostras, apresentaram dois pontos acima do permitido: 14,97 mg/kg e 54,31 mg/kg.

A Figura 23 apresenta os Box Plots das concentrações de HPAs nas amostras de cascalhos estudadas, com a retirada dos pontos acima de 10 mg/kg. Para os cascalhos com FPBNA aderido (N=15), apesar do surgimento de alguns pontos extremos, a concentração mediana de HPA se encontra próximo a 0 μ g/kg, ou seja abaixo do limite de quantificação. Foi possível observar que 75% destas amostras apresentaram concentração de HPAs inferior ao limite de quantificação (Figura 23a).

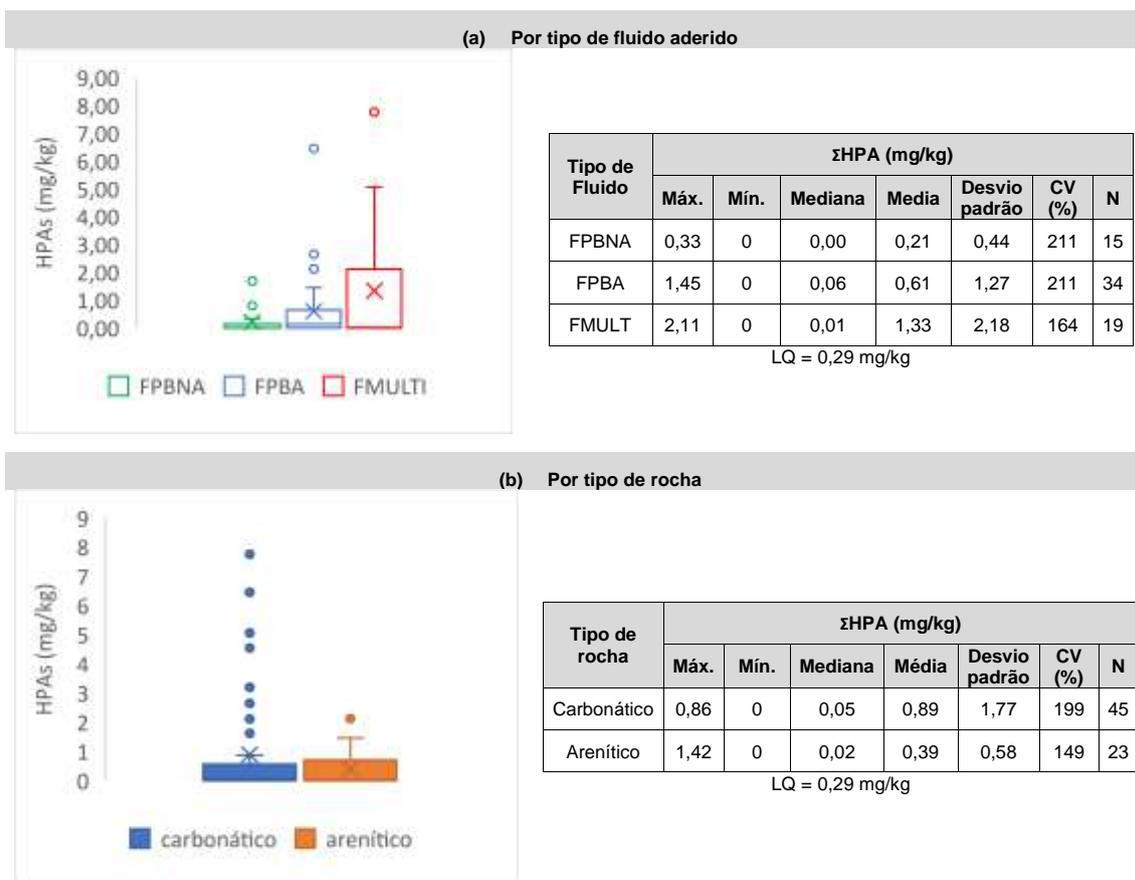
Para as amostras de cascalho com FPBA aderido (N=34) também foi observado o surgimento de novos *outliers* (Figura 23a). Diferente das amostras de cascalho contendo FPBNA a mediana foi um pouco maior 0,06 mg/kg, mas ainda abaixo do limite de quantificação. Neste caso, também não foi observada simetria nos resultados, o que confere dados assimétricos positivos, visto que a mediana está relativamente próxima ao primeiro quartil. 75% destas amostras apresentaram concentração deste metal inferior a 0,49 mg/kg.

Figura 22: Dispersão das concentrações do Σ HPAs, em ppm, para as 72 amostras de cascalhos estudadas (linha em 10 mg/kg – limite máximo definido na IN 01/2018)



A linha vermelha em 10 ppm corresponde ao limite máximo de HPAs permitido pela IN 01/2018

Figura 23: *Box Plot* das concentrações de HPAs das amostras de cascalho e parâmetros estatísticos obtidos a partir dos *Box Plot*: (a) por tipo de fluido; (b) por tipo de rocha*



*Excluídos os pontos acima de 10 mg/kg

Nas amostras cascalhos com FMULT aderido (N=19) também foram observados os pontos extremos. A mediana da concentração de HPAs também se encontra abaixo do limite de quantificação e os dados foram assimétricos positivos (Figura 23a). Para estas amostras foi observada uma variabilidade de concentração de HPAs: 75% destas amostras apresentaram concentração inferior a 1,73 mg/kg. De modo geral, a concentração de HPAs sofreram maior variabilidade para as amostras de cascalhos contendo FMULT aderido, seguido das amostras de cascalhos com FPBA aderido e por fim os cascalhos contendo FPBNA aderido.

Na avaliação da concentração de HPAs para amostras de cascalhos estratificadas pelo tipo de rocha constituinte do poço, observou-se que nenhuma amostra de rocha arenítica ficou acima de 10 mg/kg. Entre os pontos da rocha carbonática, 4 pontos ficaram acima de 10 mg/kg e com isso foram excluídos. Apesar das amostras de cascalhos de rochas areníticas possuírem uma concentração máxima de HPAs acima das amostras de cascalhos de rochas carbonáticas (1,42 mg/kg e 0,86 mg/kg), a média da concentração

é menor: 0,39 mg/kg para as amostras de cascalhos provenientes de rochas areníticas e 0,89 mg/kg para cascalhos de rochas carbonáticas.

5. Conclusão

Após a análise de 72 amostras de cascalhos de perfuração, sendo 42 coletados aleatoriamente e 30 em dois poços distintos com diferentes profundidades, conclui-se que:

- Apesar da digestão parcial das amostras de cascalhos, as concentrações, em mg/kg, de Al, Fe, Si e Ba mostraram-se elevadas comparadas aos demais metais. Justificam-se estes valores devido à presença destes elementos nos aditivos usados na formulação dos fluidos. Al, Fe e Si são constituintes da bentonita e Ba constituinte da baritina;
- As concentrações de Cu e Pb nas amostras de cascalhos foram similares, independentemente do tipo de fluido aderido ou da rocha de origem. Para o Cu observou-se mais pontos extremos do que o Pb, principalmente nos cascalhos com FPBA aderido e provenientes de rochas carbonáticas.
- As concentrações de Ni e Cr foram maiores nos cascalhos com FPA base glicerina (FMULT) aderido e nos cascalhos provenientes de rochas carbonáticas.
- Com base na proporção de C/H obtida a partir das determinações de CO₂ e H₂O por CHNS, concluiu-se que, provavelmente, a contaminação orgânica proveniente dos cascalhos com FPBNA aderido apresenta perfil mais parafínico do que a contaminação orgânica provenientes dos cascalhos contendo fluidos base aquosa. A contaminação orgânica provenientes dos cascalhos de rochas areníticas também apresentaram menor razão C/H quando comparados aos cascalhos de rochas carbonáticas. Com base nos estudos de CHNS também foi possível inferir que os cascalhos do poço Jubarte apresenta maior teor parafínico quando comparados aos cascalhos do poço Marlim Sul.
- Quando se analisa o teor de carbono orgânico total (COT), observa-se que os cascalhos com fluido de petróleo aquoso a base de glicerina (FMULT) aderido apresentaram maior COT em relação aos cascalhos contendo FPBNA e FPBA aderidos. Não foram observadas diferenças significativas no teor de COT quando se comparou o tipo de rocha de origem de todos os cascalhos, porém os cascalhos do poço Marlim Sul, do tipo carbonáticos, apresentaram teor de COT superior aos cascalhos do poço Jubarte, do tipo areníticos.
- Em se tratando dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), observou-se uma maior concentração dos HTPS nos cascalhos com FPBNA aderido, seguido dos cascalhos com FPBA e finalmente os cascalhos com FPA a base de glicerina

(FMULT) aderido. Apesar dos cascalhos provenientes de rochas areníticas apresentarem um teor de HTP menor do que os cascalhos de rochas carbonáticas, a concentração de HTP em todos os cascalhos analisados ficou abaixo de 1% m/m.

- A avaliação da proporção entre MCNR/HRP é indicativo de presença de compostos orgânicos ramificados e cíclicos e contaminação por óleo nestas amostras. A análise destes resultados mostrou que os cascalhos contendo FMULT aderido apresentam menor proporção de compostos recalcitrantes, assim como os cascalhos provenientes das rochas areníticas.
- Por fim, observou-se que quatro amostras de cascalhos apresentaram concentração do Σ HPA acima do permitido pela IN 01/2018. Os cascalhos com FMULT aderido foram os que apresentaram as maiores concentrações. Apesar das medianas serem próximas, os cascalhos provenientes das rochas carbonáticas apresentaram maior concentração média de HPA que as amostras de cascalhos areníticos.

6. Referências Bibliográficas

Aguiar, J. E., Marin, R. V., Almeida, M. D (2007). Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochim. Brasil.**, 21(3)304 - 323.

Alsaleh, K. A. M.; Meuser, H.; Usman, A. R. A.; Al-Wabel, M. I.; Al-Farraj, A. S. (2018). A comparison of two digestion methods for assessing heavy metals level in urban soils influenced by mining and industrial activities. **Journal of Environmental Management** 206: 731-739.

Araka, P. P., Okparanma, R. N., Ayotamuno, J. M. (2019). Diagnostic screening of organic contaminant level in solidified/stabilized pre-treated oil-based drill cuttings. **Heliyon** 5 (2019) e02644.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004. _____ NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação.

_____ NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.

_____ NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.

Ayati, B.; Molineux, C.; Newport, D.; Cheeseman, C. (2019) Manufacture and performance of light weight aggregate from waste drill cuttings. **Journal of Cleaner Production**, 208: 252-260.

Ashok, A.; Cusack, K.; Saderne, V.; Krishnakumar, P. K.; Rabaoui, L.; Qurban, M. A.; Duarte, C. M.; Agustí, S. (2019). Accelerated burial of petroleum hydrocarbons in Arabian Gulf blue carbon repositories. *Science of the Total Environment*, 669, 205-212

Bettiol, C.; Stievano, L.; Bertelle, M.; Delfino, F.; Argese, E. (2008). Evaluation of microwave- assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. **Applied Geochemistry** 23: 1140–1151.

Brasil. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis IBAMA IN nº1 /2018. Define diretrizes que regulamentam as condições ambientais de uso e descarte de fluidos, cascalhos e pastas de cimento nas atividades de perfuração marítima de poços e produção de petróleo e gás, estabelece o Projeto de Monitoramento de Fluidos e Cascalhos, e dá outras providências.

Calçada, L. A.; Martins, L. A. A.; Scheid, C. M.; Magalhães, S. C.; Martins, A. L (2015). Mathematical model of dissolution of particles of NaCl in well drilling: Determination of mass transfer convective coefficient. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 126,97–104.

Choong, C. E., Wong, K. T., Yoon, S. Y., Kim, H., Shin, M., Chang, Y.-Y.;Jang, M. (2021). A facile acid induced water-based solvent by improving hydrophobicity for simultaneous remediating total petroleum hydrocarbon, heavy metals and benzo(a) pyrene contaminated soil: Laboratory- and pilot-scale studies. **Journal of Cleaner Production**, 278, 123425.

Conklin, P. J., Drysdale, D., Doughtie, D. G., Rao, K. R., Kakareka, J. P., Gilbert, T. R., Shokes, R. F. (1983). Comparative toxicity of drilling muds: role of chromium and petroleum hydrocarbons. **Marine Environmental Research**, 10(2), 105–125

Deming, X.; Chaoqiang, W. (2021) Physical characteristics and environmental risks assessment of oil-based drilling cuttings residues used for subgrade materials, 323, 129152

Duzgoren-Aydin, N. S., Avula, B., Willett, K. L., Khan, I. A. (2010). Determination of total and partially extractable solid-bound element concentrations using collision/reaction cell inductively coupled plasma-mass spectrometry and their significance in environmental studies. **Environmental Monitoring and Assessment**, 172(1-4), 51–66.

Duzgoren-Aydin, N. S., Avula, B., Willett, K. L., Khan, I. A. (2011). Determination of total and partially extractable solid-bound element concentrations using collision/reaction cell inductively coupled plasma-mass spectrometry and their significance in environmental studies. *Environ Monit Assess*, 172:51–66

Edge, K. J., Johnston, E. L., Dafforn, K. A., Simpson, S. L., Kutti, T., Bannister, R. J. (2016). Sub-lethal effects of water-based drilling muds on the deep-water sponge *Geodia barretti*. **Environmental Pollution**, 212, 525–534.

Falciglia, P.P.; Lumia, L.; Giustra, M. G.; Gagliano, E.; Roccaro, P.; Vagliasindi, F.G.A.; Di Bella, G. (2020). Remediation of petrol hydrocarbon-contaminated marine sediments by thermal desorption. **Chemosphere** 260, 127576.

Farkas, J., Yvonne Bådsvik, C., Altin, D., Nordtug, T., Olsen, A. J.; Hansen, B. H. (2017). Acute and physical effects of water-based drilling mud in the marine copepod *Calanus finmarchicus*. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, 80(16-18), 907–915.

Fizman, M., Pfeiffer, W. C., de Lacerda, L. D. (1984). Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. **Environmental Technology Letters**, 5(12), 567–575.

Fornasier, F. C.; Campo, M.; Djuric, A.; Obando, D. M (2017). Designing Environmentally Conforming Drilling Fluids: Challenges and Considerations in Latin America. SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference. May 17–19, Buenos Aires, Argentina

Gelinas, Y.; Barnes, R. M.; Florian, D.; Schmit, J-P. (1998). Acid leaching of metals from environmental particles: expressing results as a concentration within the leachable fraction. **Environmental Science & Technology**, 32: 3622-3627.

Grant, A., Briggs, A. D. (2002). Toxicity of sediments from around a North Sea oil platform: are metals or hydrocarbons responsible for ecological impacts? **Marine Environmental Research**, 53(1), 95–116.

Gough, M., Rowland, S. (1990) Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. **Nature**, 344, 648–650. <https://doi.org/10.1038/344648a0>

Hu, Z.; Qi, L. (2014). Sample digestion methods. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. **Treatise on Geochemistry Sec. Ed.** 15. 87-109.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). GABINETE DA PRESIDÊNCIA DO IBAMA. Despacho nº 5540547/2019-GABIN, Processo nº 48610.006818/2018-11, <https://www.mattosfilho.com.br/EscritorioMidia/boletins/ambiental/Despacho%20IBAMA%205540547-2019.pdf>

Imarhiagbe, E.E ; Atuanya, E.I. (2014) A Study Of The Microbiology And Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) Compositional Profile And Sources In Drill Cuttings From Ologbo Oilfield Wells At Edo State, Nigeria. **Science World Journal** Vol 9 (No 1)

IOGP – International Association of Oil and Gas Producers. **Environmental fates and effects of ocean discharge of drill cuttings and associated drilling fluids from offshore oil and gas operations**. Report No. 543. 144 p. March, 2016.

Joel, O.; Amajuoyi, C. (2009). Determination of Selected Physicochemical Parameters and Heavy Metals in a Drilling Cutting Dump Site at Ezeogwu–Owaza, Nigeria. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, 13(2), 27-31.

Juntilla, J.; Dijkstra, N.; Aagaard-Sørensen, S. (2018). Spreading of drill cuttings and sediment recovery of three exploration wells of different ages, SW Barents Sea, Norway. *Marine Pollution Bulletin*, 135, 224-238

Kane, J. S. (1995). Leach data vs total: which is relevant for SRMs? **Fresenius Journal of analytical chemistry**, 352: 209-213

Khodadadi, M., Moradi, L., Dabir, B., Nejad, F. M., Khodaii, A. (2020) Reuse of drill cuttings in hot mix asphalt mixture: A study on the environmental and structure performance. **Construction and Building Materials** 256, 119453.

Kogbara, R. B., Ayotamuno, J. M., Onuomah, I., Ehio, V.; Damka, T. D. (2016). Stabilisation/solidification and bioaugmentation treatment of petroleum drill cuttings. **Applied Geochemistry**, 71, 1–8.

Kogbara, R. B., Dumkhana, B. B., Ayotamuno, J. M., Okparanma, R. N. (2017). Recycling stabilised/solidified drill cuttings for forage production in acidic soils. **Chemosphere**, 184, 652–663.

Kogbara, R. B., Badom, B. K., Ayotamuno, J. M. (2019). Tolerance and phytoremediation potential of four tropical grass species to land-applied drill cuttings. **International Journal of Phytoremediation**, 1–10.

Kovaleva, E. I.; Guchok, M. V.; Terekhova, V. A.; Demin, V. V.; Trofimov, S. Y. (2021). Drill cuttings in the environment: possible ways to improve their properties. *Journal of Soils and Sediments*, 21, 1974–1988

Kujawska, J.; Cel, W. (2017). Mobility of Metals from Drill Cuttings. **International Journal of Waste Resources**, 7, 1000285.

Leonard, S. A., Stegemann, J. A. (2010). Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies. **Journal of Hazardous Materials**, 174(1-3), 484–491.

Lomba, R (2010). **Fluidos de perfuração**. Apostila do Instituto de Pós-Graduação do Petróleo. Rio de Janeiro, 98 p

- Lourenço, R.A.; Araujo Júnior, M. A. G.; Meireles Júnior, R. O.; Macena, L. F.; Lima, E. F. A.; Carneiro, M. E. R. (2013). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements as indicators of contamination status near oil and gas platforms in the Sergipe–Alagoas Basin (Southwest Atlantic Ocean). **Continental Shelf Research** 71, 37–44.
- Neff, J. M. (2008) Estimation of Bioavailability of Metals from Drilling Mud Barite. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 4, 184-193.
- Okparanma, R.N.; Azuazu, I.; Ayotamuno, J.N. (2017). Assessment of the effectiveness of onsite ex situ remediation by enhanced natural attenuation in the Niger Delta region, Nigeria. **Journal of Environmental Management**, 204, 291-299
- Okparanma, R. N.; Ayotamuno, J. M.; Araka, P. P. (2010). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Nigerian Oil-Based Drill-Cuttings; Evidence of Petrogenic and Pyrogenic Effects. *World Applied Sciences Journal* 11 (4): 394-400.
- Ossai, I. C.; Ahmed, A.; Hassan, A.; Hamid, F. S. (2020) Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. **Environmental Technology Innovation**, 17: 100526.
- Palma-Fleming, H.; Quiroz R., E.; Campillay, C.; Figueiroa, M.; Varas, A.; Velasquez, D.; Jara, B.; Palma-Larrea, X. (2012) Temporal and spatial trends of total aliphatic hydrocarbons of diesel range and trace elements in sediments and mussels of the corral bay area, Valdivia, South Central Chile. **J. Chil. Chem. Soc.**, 57, 1074-1082.
- Page, P.; Greaves, C.; Lawson, R.; Hayes, S.; Boyle, F. (2003) Options for the recycling of drill cuttings. In: SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference. **Society of Petroleum Engineers**.
- Passow, U.; Stout, S.A. (2020). Character and sedimentation of “lingering” Macondo oil to the deep-sea after the Deepwater Horizon oil spill. **Marine Chemistry**, 218: 103733.
- Pereira, M. S., Panisset, C. M. de Á., Martins, A. L., Sá, C. H. M. de, Barrozo, M. A. de S., Ataíde, C. H. (2014). Microwave treatment of drilled cuttings contaminated by synthetic drilling fluid. **Separation and Purification Technology**, 124, 68–73
- Perez-Santana, S., Pomares Alfonso, M., Villanueva Tagle, M., Peña Icart, M., Brunori, C., Morabito, R. (2007). Total and partial digestion of sediments for the evaluation of trace element environmental pollution. **Chemosphere**, 66(8), 1545–1553.
- Peralba, M. C. R.; Pozebon, D.; Santos, J. H. Z.; Maia, S. M.; Pizzolato, T. M.; Cioccarri, G.; Barrionuevo, S. (2010). Metal and hydrocarbon behavior in sediments from Brazilian shallow waters drilling activities using nonaqueous drilling fluids (NAFs). *Environ Monit Assess*, 167:33–47.
- Petri Júnior, I., Martins, A. L., Ataíde, C. H., Duarte, C. R. (2017). Microwave drying remediation of petroleum-contaminated drill cuttings. **Journal of Environmental Management**, 196, 659–665.
- Piszcz-Karaś, K., Łuczak, J., Hupka, J. (2016). Release of selected chemical elements from shale drill cuttings to aqueous solutions of different pH. **Applied Geochemistry**, 72, 136–145.

- Potts, L. D., Perez Calderon, L. J., Gubry-Rangin, C., Witte, U., Anderson, J. A. (2019). Characterization of microbial communities of drill cuttings piles from offshore oil and gas installations. **Marine Pollution Bulletin**, 142, 169–177.
- Pozebon, D., Santos, J. H. Z., Peralba, M. C. R., Maia, S. M., Barrionuevo, S., Pizzolato, T. M. (2009). Metals, arsenic and hydrocarbons monitoring in marine sediment during drilling activities using NAFs. Deep Sea Research Part II: **Topical Studies in Oceanography**, 56(1-2), 22–31.
- Sarma, H.; Islam, N. F.; Borgohain, P.; Sarma, A.; Prasad, M. N. V. (2016) Localization of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in surface soil of Asia's oldest oil and gas drilling site in Assam, northeast India: Implications for the bio-economy. **Emerging Contaminants**, 2: 119- 127.
- Sørheim, R., Amundsen, C. E., Kristiansen, R., Paulsen, J. E. (2000). Oily Drill Cuttings - From Waste to Resource. **Proceedings of SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production**.
- Stout, S. A.; German, G. (2018). Characterization and flux of marine oil snow settling toward the seafloor in the northern Gulf of Mexico during the Deepwater Horizon incident: Evidence for input from surface oil and impact on shallow shelf sediments. **Marine Pollution Bulletin**, 129, 695-713.
- Stuckman, M. Y., Lopano, C. L., Berry, S. M., Hakala, J. A. (2019). Geochemical solid characterization of drill cuttings, core and drilling mud from Marcellus Shale Energy development. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, 68, 102922.
- Suguio, K (2003). **Geologia Sedimentar**. São Paulo: Ed. Blucher.
- Tessier, A.; Campbell, P. G. C. (1987) Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia* 149:43-52.
- Terzaghi, C., Buffagni, M., Cantelli, D., Bonfanti, P., Camatini, M. (1998). Physical-chemical and ecotoxicological evaluation of water based drilling fluids used in Italian off-shore. **Chemosphere**, 37(14-15), 2859–2871.
- Tiab, D.; Donaldson, E. C. (2004) **Petrophysics - Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties**. 2nd ed. New York, USA: Elsevier.
- Thomas, J. E (2001) **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência.
- Trefry, J. H.; Metz, S. (1984). Selective Leaching of Trace Metals from Sediments as a Function of pH. **Analytical Chemistry**, 56: 745-749.
- Veiga, L. F. (2010). Avaliação de Risco Ecológico dos Descartes da Atividade de Perfuração de Poços de Óleo e Gás em Ambientes Marinhos.. **Tese (Doutorado em Engenharia Civil)**. Programa de Pós-graduação em Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Willis, J. M., Hester, M. W., Shaffer, G. P. (2005). A mesocosm evaluation of processed drill cuttings for wetland restoration. *Ecological Engineering*, 25(1), 41–50.

Yan, P., Lu, M., Guan, Y., Zhang, W., Zhang, Z. (2011). Remediation of oil-based drill cuttings through a biosurfactant-based washing followed by a biodegradation treatment. **Bioresource Technology**, 102(22), 10252–10259.

Yu, Z., Liu, E., Lin, Q., Zhang, E., Yang, F., Wei, C., Shen, J. (2021). Comprehensive assessment of heavy metal pollution and ecological risk in lake sediment by combining total concentration and chemical partitioning. **Environmental Pollution**, 269, 116212.

Yunker, M. B.; Macdonald, R. W. (2010). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Nigerian Oil-Based Drill-Cuttings; Evidence of Petrogenic and Pyrogenic Effects. *World Applied Sciences Journal* 11 (4): 394-400.

Xu, T.; Wang, L.; Wang, X.; Li, T.; Zhan, X. (2018) Heavy metal pollution of oil-based drill cuttings at a shale gas drilling field in Chongqing, China: A human health risk assessment for the workers. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 165, 160-163.

Xu, Y-H.; Iwashita, A.; Nakajima, T.; Yamashita, H.; Takanashi, H.; Ohki, A. (2005). Effect of HF addition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Talanta**, 66: 58-64.

Zha, X., Liao, X., Zhao, X., Liu, F., He, A. Q., Xiong, W. X. (2017). Turning Waste drilling fluids into a new, sustainable soil resources for landscaping. **Ecological Engineering**. 121, 130-136.

Zhang, W., Hu, Z. (2019). Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 105690.

APÊNDICE 1

Especificações das amostras de cascalhos de poços de perfuração de petróleo pela Petrobras

Amostra	Rocha	Fluido	Campo	Informações do Poço	Profundidade (m)	Operação	Características do Fluido	Composição	Sonda	Data de coleta
9 -Casc_NA-arenito-AB-(4928)	Arenito	FPBNA	AB	9-AB-135D-RJS	4928	Perfuração	FPBNA olefinico com salmoura de cloreto de cálcio	Resolution oleflux 1418 (olefina), salmoura de cloreto de cálcio, BDF-998 (Emulsificante primário), BDF-997 (Emulsificante secundário), cal hidratada, adapta L (Controlador de Filtrado para fluido sintético), BDF-990 (Modificador reológico), baritina	NS-32	43944
19 -Casc_A-Carbonático-BBG-(5744)	Carbonático	FPBA	BBG	8-BBG-4D-RJS	5744	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Salmoura de cloreto de sódio, água industrial, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan D plus, lordrill HP, carbonato de cálcio 2-44, antiespumante com silicone	NS-44	07/07/2020
5 -Casc_A-Carbonático-BUZ-(5579)	Carbonático	FPBA	BUZ	7-BUZ-33-RJS	5579	Perfuração	FPBA polimérico com goma xantana e amido modificado	Salmoura saturada de cloreto de sódio, água industrial, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan D plus (Goma xantana), propilex (HPA), PAC LV (CMC), carbonato de cálcio 2-44, baritina, anti-espumante com silicone	NS-38	05/12/2019
6 -Casc_A-Carbonático-BUZ-(5954)	Carbonático	FPBA	BUZ	7-BUZ-33-RJS	5954	Perfuração	FPBA polimérico com goma xantana e amido modificado	Salmoura saturada de cloreto de sódio, água industrial, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan D plus (Goma Xantana), propilex (HPA), PAC LV (CMC), carbonato de cálcio 2-44, baritina, anti-espumante com silicone	NS-38	19/01/2020
16 -Casc_NA-Carbonático-BUZ-(6013)	Carbonático	FPBNA	BUZ	9-BUZ-41-RJS	6013	Perfuração	FPBNA Olefinico com salmoura de cloreto de cálcio	Resolution Oleflux 1418, salmoura de cloreto de cálcio, BDF-997, BDF-998, Hidratada, BDF-990, Baritina	SS-75	08/06/2020
22 -Casc_NA-Carbonático-BUZ-(5908)	Carbonático	FPBNA	BUZ	9-BUZ-40D-RJS	5908	Perfuração	FPBNA Olefinico com salmoura de cloreto de cálcio	Salmoura de cloreto de cálcio, BDF-998, BDF-997, cal hidratada, dritreat, adapta L, BDF-990, carbonato de cálcio 2-44, baritina, resolution oleflux 1418	NS-38	17/05/2020
23 -Casc_NA-Carbonático-BUZ-(6014)	Carbonático	FPBNA	BUZ	9-BUZ-39DA-RJS	6014	Perfuração	FPBNA Olefinico com salmoura de cloreto de cálcio	Salmoura de cloreto de cálcio, resolution oleflux 1418, cal hidratada, BDF-990, BDF-997, BDF-998, baritina, tau-mod	NS-41	27/05/2020
46-Casc_A-carbonático-BUZ-(6013)	Carbonático	FPBA	BUZ	9-BUZ-48D-RJS	6013	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Salmoura saturada de cloreto de sódio, água industrial, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan D plus (Goma xantana), propilex (HPA), Acritec QE 8452, carbonato de cálcio 2-44	NS-41	13/12/2020
48-Casc_NA-Carbonático-BUZ-(6082)	Carbonático	FPBNA	BUZ	9-BUZ-47-RJS	6082	Perfuração	FPBNA Olefinico com salmoura de cloreto de sódio (Olecore)	Resolution oleflux 1418 (olefina), salmoura de cloreto de cálcio, BDF-998 (Emulsificante primário), BDF-997 (Emulsificante secundário), cal hidratada, adapta L (Controlador de Filtrado para fluido sintético), BDF-990 (Modificador reológico), baritina, carbonato de cálcio 2-44	NS-31	27/11/2020
49-Casc_A-Carbonático-BUZ-(5933)	Carbonático	FPBA	BUZ	8-BUZ-44-RJS	5933	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Salmoura saturada de cloreto de sódio, água industrial, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan D plus (Goma xantana), propilex (HPA), Acritec QE 8452, baritina	NS-38	30/12/2020
51-Casc_A-Carbonático-BUZ-(5864)	Carbonático	FPBA	BUZ	7-BUZ-46D-RJS	5864	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Salmoura saturada de cloreto de sódio, água industrial, BICARBONATO DE SÓDIO, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan D plus (Goma xantana), propilex (HPA), Acritec QE 8453, BARITINA, SOURSCAV	NS-38	30/11/2020
106-Casc_A-Carbonático-BUZ -(5799m)	Carbonático	FPBA	BUZ	7-BUZ-50D-RJS	5799	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan D plus (Goma xantana), propilex g 2100 (HPA), Acritec QE 8452, baritina, Carbonato de calcio micronizado (2-44) carbonato de sódio	NS-31	15/02/2021
107-Casc_A-Carbonático-BUZ -(5974m)	Carbonático	FPBA	BUZ	8-BUZ-51-RJS	5974	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e polióis	Água industrial, cloreto de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan D plus (Goma xantana), propilex g 2100 (HPA), Acritec QE 8452, baritina, Carbonato de calcio micronizado (2-44), bicarbonato de sódio, glicerina loira, soda caustica	NS-33	23/04/2021
109-Casc_A-Carbonático-BUZ -(6208m)	Carbonático	FPBA	BUZ	9-BUZ-49-RJS	6200	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, oxido de magnésio, glutaraldeído, cloreto de sódio, BARAZAN D, propilex-G 2100, ACRITEC QE 8452	NS-38	21/03/2021

17 -Casc_NA-arenito-GLF-(4372)	Arenito	FPBNA	GLF	7-GLF-49H-ESS	4372	Perfuração	FPBNA Olefinico com salmoura de cloreto de sódio	Resolution Oleflux 1418, salmoura saturada cloreto de sódio, BDF-998, BDF-997, Tau-mod, cal hidratada, adapta L, BDF-990, Carbonato de cálcio 2-44	NS-31	09/06/2020	
25 -Casc_A-Arenito-JUB-(4410)	Arenito	FPBA	JUB	8-JUB-59D-ESS	4410	Reservatório	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus (Goma Xantana), hidroxipropilamido, emulsão base silicone, GEM GP (inibidor de argila) calcario 2-44		16/04/2021	
26 -Casc_A-Arenito-JUB-(4470)	Arenito	FPBA	JUB	8-JUB-59D-ESS	4470	Reservatório	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus (Goma Xantana), hidroxipropilamido, emulsão base silicone, GEM GP (inibidor de argila) calcario 2-44		16/04/2021	
27 -Casc_A-Arenito-JUB-(4530)	Arenito	FPBA	JUB	8-JUB-59D-ESS	4530	Reservatório	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus (Goma Xantana), hidroxipropilamido, emulsão base silicone, GEM GP (inibidor de argila) calcario 2-44		16/04/2021	
28 -Casc_A-Arenito-JUB-(4590)	Arenito	FPBA	JUB	8-JUB-59D-ESS	4590	Reservatório	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus (Goma Xantana), hidroxipropilamido, emulsão base silicone, GEM GP (inibidor de argila) calcario 2-44		16/04/2021	
29 -Casc_A-Arenito-JUB-(4650)	Arenito	FPBA	JUB	8-JUB-59D-ESS	4650	Reservatório	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus (Goma Xantana), hidroxipropilamido, emulsão base silicone, GEM GP (inibidor de argila) calcario 2-44		16/04/2021	
30 -Casc_A-Arenito-JUB-(4710)	Arenito	FPBA	JUB	8-JUB-59D-ESS	4710	Reservatório	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus (Goma Xantana), hidroxipropilamido, emulsão base silicone, GEM GP (inibidor de argila) calcario 2-44		16/04/2021	
31 -Casc_A-Arenito-JUB-(4770)	Arenito	FPBA	JUB	8-JUB-59D-ESS	4770	Reservatório	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus (Goma Xantana), hidroxipropilamido, emulsão base silicone, GEM GP (inibidor de argila) calcario 2-44		16/04/2021	
32 -Casc_A-Arenito-JUB-(4830)	Arenito	FPBA	JUB	8-JUB-59D-ESS	4830	Reservatório	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus (Goma Xantana), hidroxipropilamido, emulsão base silicone, GEM GP (inibidor de argila) calcario 2-44		16/04/2021	
33 -Casc_A-Arenito-JUB-(4890)	Arenito	FPBA	JUB	8-JUB-59D-ESS	4890	Reservatório	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus (Goma Xantana), hidroxipropilamido, emulsão base silicone, GEM GP (inibidor de argila) calcario 2-44		16/04/2021	
34 -Casc_A-Arenito-JUB-(4950)	Arenito	FPBA	JUB	8-JUB-59D-ESS	4950	Reservatório	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus (Goma Xantana), hidroxipropilamido, emulsão base silicone, GEM GP (inibidor de argila) calcario 2-44		16/04/2021	
47-Casc_A-Arenito-JUB-(4812)	Arenito	FPBA	JUB	8-JUB-60D-ESS	4812	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus (Goma Xantana), hidroxipropilamido, emulsão base silicone, GEM GP (inibidor de argila) calcario 2-44	NS-29	12/01/2021	
11 -Casc_A-Carbonático-LL-(5462)	Carbonático	FPBA	LL	8-LL-118D-RJS	5462	Perfuração	FPBA polimérico com goma xantana e amido modificado	Salmoura saturada de cloreto de sódio, água industrial, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, barazan D plus (Goma xantana), LORDRILL HP (HPA), carbonato de cálcio 2-44, anti-espumante com silicone	NS-44	20/04/2020	
2 -Casc_A-Carbonático-MLL-(4500)	Carbonático	FPBA	MLL	9-MLL-83-RJS	4500	Perfuração fase 5	FPBA polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, bicarbonato de sódio, barazan D plus (Goma xantana), propillex (HPA), salmoura saturado de cloreto de sódio, glutaraldeído, óxido de magnésio, carbonato de cálcio micronizado (2-44)	NS-33	02/12/2019	
3 -Casc_A-arenito-MLL-(3978)	Arenito	FPBA	MLL	7-MLL-82HA-RJS	3978	Perfuração fase 4	FPBA polimérico com goma xantana e amido modificado	Água do mar, bicarbonato de sódio, barazan D plus (Goma Xantana), salmoura saturado de cloreto de sódio, cloreto de potássio, calcário, óxido de magnésio, glutaraldeído, CFS-488, anti-espumante com silicone	NS-32	25/11/2019	

4 -Casc_NA-arenito-MLL-(3830)	Arenito	FPBNA	MLL	4-MLL-84-RJS	3830	Perfuração fase 4	FPBNA olefínico com salmoura de cloreto de cálcio	Resolution oleflux 1418 (olefina), salmoura de cloreto de sódio, BDF-998 (Emulsificante primário), BDF-997 (Emulsificante secundário), cal hidratada, TAU-MOD (Argila organofílica- viscosificante), adapta, BDF-990 (Modificador reológico), carbonato de cálcio, baritina	SS-75	30/11/2019	
10 -Casc_A-arenito-MLL-(3985)	Arenito	FPBA	MLL	7-MLL-86HPA-RJS	3985	Perfuração	FPBA polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, cloreto de sódio, cloreto de potássio, carbonato de cálcio, glutaraldeído, óxido de magnésio, bicarbonato de sódio, barazan D plus (Goma xantana), GEM GP (Inibidor de inchamento de argilas), BDF-995 (inibidor polimérico), amido pré-gel	NS-33	07/03/2020	
21 -Casc_A-carbonático-MLS-(4153)	carbonática	FPBA	MLS	8-MLS-238H-RJS	4153	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, barazan d plus, bicarbonato de sódio, Iordrill HP, carbonato de cálcio 2-44, cloreto de potássio, cloreto de sódio, BDF-995, óxido de magnésio	SS-81	04/05/2020	
57-Casc_MT-carbonático-MLS-(2828)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	2828	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	20/4/2021	
58-Casc_MT-carbonático-MLS-(2428)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	2428	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	17/4/2021	
59-Casc_MT-carbonático-MLS-(3193)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3193	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	22/4/2021	Amostra final com BDF-994 e BDF-467
60-Casc_MT-carbonático-MLS-(3153)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3153	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	22/4/2021	Adição de 0,05ppb de BDF- 467 + 4ppb de BDF- 994
61-Casc_MT-carbonático-MLS-(3028)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3028	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	18/4/2021	
62-Casc_MT-carbonático-MLS-(3233)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3233	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	23/4/2021	Adição de 0,05ppb de BDF- 467 + 4ppb de BDF- 994
63-Casc_MT-carbonático-MLS-(3267)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3267	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	23/4/2021	
64-Casc_MT-carbonático-MLS-(2628)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	2628	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	18/4/2021	
75-Casc_MT-carbonático-MLS-(3347)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3347	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	17/5/2021	
76-Casc_MT-carbonático-MLS-(3427)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3427	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	17/5/2021	
77-Casc_MT-carbonático-MLS-(3667)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3667	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	17/5/2021	
80-Casc_MT-carbonático-MLS-(3907)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3907	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	17/5/2021	

82-Casc_MT-carbonático-MLS-(3987)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3987	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	17/5/2021	
83-Cas_MT-carbonático-MLS-(4067)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	4067	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	17/5/2021	
84-Casc_MT-carbonático-MLS-(4147)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	4147	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	17/5/2021	
86-Casc_MT-carbonático-MLS-(4187)	Arenito	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	4187	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	17/5/2021	
92-Casc_MT-carbonático-MLS-(3507)	Arenito	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3507	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	18/5/2021	
95-Casc_MT-carbonático-MLS-(3587)	Arenito	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3587	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	18/5/2021	
97-Casc_MT-carbonático-MLS-(3747)	Arenito	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3747	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	18/5/2021	
99-Casc_MT-carbonático-MLS-(3827)	carbonática	FPBA-Multi (usado)	MLS	8-MLS-239H-RJS	3827	Perfuração Fase 4 8 1/2"	Fluido multifuncional	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento dss argilas dos folhelho), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	18/5/2021	
103-Casc_NA-Carbonatico-MLS -(3963)	Carbonático	FPBNA	MLS	8-MLS-232D-RJS	3963	Perfuração	FPBNA Olefínico com saumoura de cloreto de cálcio	Solução salina de cloreto de cálcio, NEOFLO 1-58, Solução saturada de cloreto de sódio (CADIT), BBF-998, BDF-997, Cal hidratada, ADPATA L, BDF-990, Calcário calcítico, barita	SS-73	09/04/2021	
66- Casc_A-Carbonático-OATP- (4984)	Carbonático	FPBA	OATP	7-OATP-1-RJS	4984		FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, bicarbonato de sódio, barazan D plus (Goma xantana), propilex (HPA), salmoura saturado de cloreto de sódio, glutaraldeído, óxido de magnésio, carbonato de cálcio micronizado (2-44)		01/05/2021	Coletado na peneira
68- Casc_A-Carbonatico-OATP- (5044)	Carbonático	FPBA	OATP	7-OATP-1-RJS	5044		FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, bicarbonato de sódio, barazan D plus (Goma xantana), propilex (HPA), salmoura saturado de cloreto de sódio, glutaraldeído, óxido de magnésio, carbonato de cálcio micronizado (2-44)		01/05/2021	Coletado na peneira
70- Casc_A-Carbonático-OATP- (5104)	Carbonático	FPBA	OATP	7-OATP-1-RJS	5104		FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, bicarbonato de sódio, barazan D plus (Goma xantana), propilex (HPA), salmoura saturado de cloreto de sódio, glutaraldeído, óxido de magnésio, carbonato de cálcio micronizado (2-44)		01/05/2021	Coletado na peneira
72- Casc_A-Carbonático-OATP- (5164)	Carbonático	FPBA	OTAP	7-OATP-1-RJS	5164		FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, bicarbonato de sódio, barazan D plus (Goma xantana), propilex (HPA), salmoura saturado de cloreto de sódio, glutaraldeído, óxido de magnésio, carbonato de cálcio micronizado (2-44)		01/05/2021	Coletado na peneira
13 -Casc_NA-Carbonático-RJS-(3111)	Carbonático	FPBNA	RJS	1-RJS-753	3111	Perfuração	FPBNA olefínico com salmoura de cloreto de cálcio	Resolution oleflux 1418 (olefina), salmoura de cloreto de cálcio, BDF-997 (Emulsificante secundário), BDF-998 (Emulsificante primário), BDF-990 (Modificador reológico), cal hidrata, baritina	SS-73	22/03/2020	

4758	Perfuração Fase 4 8 1/2"	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Bicarbonato de sódio, glicerina loira, Goma Xantana, hidroxipropilamido, KCl tipo I (inibidor de inchamento), BDF 995 (polímero anfótero para inibição do inchamento das argilas dos folhelhos), Óxido de magnésio, calcário 2-44, antiespumante (silicone), NaCl (Adensante e inibidor de inchamento)	SS-70	1/5/2021	
6773	Perfuração	FPBNA Olefínico com saumoura de cloreto de cálcio	Solução salina de cloreto de cálcio, NEOFLO 1-58, BBF- 998, BDF-997, Cal hidratada, ADPATA L, BDF-990, Carbonato de cálcio 2-44, DRILTREAT, barita	NS-47	16/01/2021	
3622	Perfuração	FPBNA olefínico com saumoura de cloreto de cálcio	Resolution oleflux 1418 (olefina), saumoura de cloreto de cálcio, BDF-998 (Emulsificante primário), BDF-997 (Emulsificante secundário), cal hidratada, BDF-990 (Modificador reológico), carbonato de cálcio ultrafino marmorizado, carbonato de cálcio fino, carbonato de cálcio 2-44, saumoura de cloreto de sódio	NS-42	26/01/2020	
4472	Perfuração	FPBNA Olefínico com saumoura de cloreto de cálcio	Solução salina de cloreto de cálcio, NEOFLO 1-58, BBF- 998, BDF-997, Cal hidratada, TAU-MOD, BDF-990, barita	SS-79	01/02/2021	
4133	Perfuração	FPBA Catiônico com cloreto de potássio	Água industrial, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, cloreto de potássio, BARAZAN D, PAC-L, GEM GP, carbonato de cálcio micronizado (2-44)	NS-29	29/03/2021	
5720	Perfuração	FPBA goma xantana e amido modificado	Salmoura saturada de cloreto de sódio, água industrial, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan D plus (Goma xantana), LORDRILL HP (HPA), baritina, anti-espumante com silicone	NS-31	13/02/2020	
5438	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, saumoura de cloreto de sódio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus, propilex, baritina, antiespumante com silicone	NS-42	12/06/2020	
5130	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Água industrial, saumoura de cloreto de sódio, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus, propilex, carbonato de cálcio 2-44, antiespumante com silicone	NS-42	01/05/2020	
5445,9	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Salmoura saturada de cloreto de sódio, água industrial, PAC LV, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan D plus (Goma xantana), propilex (HPA), Acritec QE 8452	NS-42	06/01/2021	
6531	Perfuração fase 5	FPBNA olefínico com saumoura de cloreto de cálcio	Salmoura de cloreto de sódio, resolution oleflux 1418 (olefina),TAU-MOD (viscosificante), BDF 990 (Modificador reológico), BDF 997 (Emulsificante secundário), cal hidratada, baritina	NS-41	10/12/2019	
5884	Perfuração	FPBNA olefínico com saumoura de cloreto de cálcio	Solução salina de cloreto de cálcio, resolution oleflux 1418 (olefina), cal hidratada, BDF-997 (Emulsificante secundário), BDF-998 (Emulsificante primário), BDF-990 (Modificador reológico), TAU-MOD (Argila organofílica-viscosificante), adapta L (Controlador de Filtrado para fluido sintético)	NS-47	19/03/2020	
5693	Perfuração	FPBA Polimérico com goma xantana e amido modificado	Salmoura de cloreto de sódio, água industrial, bicarbonato de sódio, óxido de magnésio, glutaraldeído, barazan d plus, lordrill HP, carbonato de cálcio 2-44, antiespumante com silicone, baritina	NS-44	07/06/2020	
5950	Perfuração	FPBNA olefínico com saumoura de cloreto de cálcio	Resolution oleflux 1418 (olefina), saumoura saturada de cloreto de sódio, BDF-998 (Emulsificante primário), BDF-997 (Emulsificante secundário), adapta L (Controlador de Filtrado para fluido sintético), cal hidrata, BDF-990 (Modificador reológico), TAU-MOD (viscosificante), baritina, carbonato de cálcio microlizado 2-44	NS-31	31/12/2019	
3251; 3322; 3393	Perfuração	FPBNA Olefínico com saumoura de cloreto de sódio	Resolution Oleflux 1418, saumoura saturada cloreto de sódio, BDF-998, BDF-997, cal hidratada, adapta L, BDF-990, Carbonato de cálcio micronizado 2-44	SS-73	25/05/2020	

APÊNDICE 2

Resultados das análises das amostras de cascalhos de poços de perfuração de petróleo fornecida pela Petrobras

Resultados das análises de metais/metaloídes

a) Amostras de Cascalhos contendo FPBNA aderido

Amostras	Fluido de Perfuração de Base não Aquosa - FPBNA																
	Metal (mg/kg)																
	Al	As	Ba	Cd	Cu	Pb	Cr	Fe	Mn	Ni	Mo	Hg	Si	V	Zn	Cr	Si
1-Casc_NA-Carbonato-SPS-(6531m)	1520	<199	2410	<1,88	17,8	49	<3,45	3450	217,8	16,5	<27,27	<139,5	530	<13,71	60,56	0	530
4-Casc_NA-Arenito-MLL-(3830m)	27100	<199	6200	<1,88	33,6	41	<3,45	27000	444,2	14	<27,27	<139,5	510	<13,71	5,73	0	510
7-Casc_NA-Arenito-SS-(5950m)	28300	<199	33150	<1,88	64	65	146,4	30000	339,1	26,7	<27,27	<139,5	1628	<13,71	174,44	146,4	1628
8-Casc_NA-Arenito-RO-(3622m)	32400	<199	4940	<1,88	32,4	48	<3,45	28000	360,5	20,2	<27,27	<139,5	570	<13,71	58,62	0	570
9-Casc_NA-Arenito-AB-(4928m)	17000	<199	8975	<1,88	20,6	29	28,3	18000	160,5	115,8	<27,27	<139,5	330	<13,71	121,8	28,3	330
12-Casc_NA-Carbonato-SPS-(5884m)	1040	<199	17280	<1,88	33,4	42	12,7	9380	510,6	43	<27,27	<139,5	1045	<13,71	77,65	12,7	1045
13-Casc_NA-Carbonato-RJS-(3111m)	5830	<199	18600	<1,88	31	34	<3,45	9600	490,2	48,7	<27,27	<139,5	747	<13,71	107,65	0	747
16-Casc_NA-Carbonato-BUZ-(6013m)	11980	<199	19499	<1,88	42	86	47,96	1400	458,2	38,19	56,6	<139,5	1340	<13,71	165	47,96	1340
17-Casc_NA-Arenito-GLF-(4372m)	11860	<199	25277	<1,88	33,8	42	26,88	1960	220	29	<27,27	<139,5	1177	<13,71	92,5	26,88	1177
22-Casc_NA-Carbonato-BUZ-(5908m)	4987	<199	29164	<1,88	65,8	109	39,28	1350	452	24,47	66	<139,5	2550	<13,71	147	39,28	2550
23-Casc_NA-Carbonato-BUZ-(6014m)	1656	<199	n.a.	<1,88	70,2	181	<3,45	8085	431,45	31,29	<27,27	<139,5	296	<13,71	115,2	0	296
24-Casc_NA-Arenito-TVD-(3222m)	8068	<199	n.a.	<1,88	30,9	98	32,78	12036	246,43	45,33	<27,27	<139,5	62344	<13,71	118,7	32,78	n.a
48-Casc_NA-Carbonático-BUZ-(6082 m)	3776	<199	n.a.	<1,88	36,1	80	<3,45	4773	375,69	18,38	<27,27	<139,5	1267	<13,71	146,7	0	1267
103-Casc_NA-Carbonático-MLS -(3963m)	17218	<199	n.a.	<1,88	49,2	43	39	6965	418,08	56,06	<27,27	<139,5	763	<13,71	79,76	39	763
104-Casc_NA-Carbonático-RJS -(6773m)	13486	<199	n.a.	<1,88	83,5	41	62,55	8453	558,69	82,33	<27,27	<139,5	3576	<13,71	59,72	62,55	3576
105-Casc_NA-Arenito-RO -(4472m)	7171	<199	n.a.	<1,88	37,5	49	<3,45	6217	261,96	40,05	<27,27	<139,5	137	<13,71	53,72	0	137

b) Amostras de Cascalhos contendo FPBA aderido

Amostras	Fluido de Perfuração de Base Aquosa - FPBA																
	Metal (mg/kg)																
	Al	As	Ba	Cd	Cu	Pb	Cr	Fe	Mn	Ni	Mo	Hg	Si	V	Zn	Cr	Si
2 -Casc_A-Arenito-MLL-(4500m)	1090	<199	15470	<1,88	14	45	<3,45	2400	244,7	19,4	<27,27	<139,5	570	<13,71	26,8	0	570
3 -Casc_A-Arenito-MLL-(3978m)	5250	<199	13500	<1,88	20,6	40	<3,45	11750	225,5	13,3	<27,27	<139,5	1320	<13,71	9,6	0	1320
5 -Casc_A-Carbonato-BUZ-(5579m)	1260	<199	29000	<1,88	17,2	45	<3,45	2590	367,4	17,7	<27,27	<139,5	987	<13,71	10,7	0	987
6 -Casc_A-Carbonato-BUZ-(5954m)	150	<199	26650	<1,88	19,6	49	<3,45	1830	543,2	15,8	<27,27	<139,5	670	<13,71	36	0	670
10 -Casc_A-Arenito-MLL-(3985m)	363	<199	12750	<1,88	26,2	29	49,2	6600	511,2	43,1	<27,27	<139,5	450	<13,71	133	49,2	450
11 -Casc_A-Carbonato-LL-(5462m)	27100	<199	6200	<1,88	33,6	55	<3,45	27000	444,2	17,7	<27,27	<139,5	510	<13,71	256,2	0	510
14 -Casc_A-Carbonato-SEP-(5720m)	2930	<199	21500	<1,88	26,8	48	<3,45	6560	162	18,7	<27,27	<139,5	730	<13,71	38	0	730
15 -Casc_A-Carbonato-SEP-(5438m)	3770	<199	22550	<1,88	22,6	45	<3,45	1220	235	19,2	<27,27	<139,5	580	<13,71	50	0	580
18 -Casc_A-Carbonato-SRR-(5693m)	3823	<199	21804	<1,88	39,26	45	<3,45	1230	471	18,65	<27,27	<139,5	1780	<13,71	21	0	1780
19 -Casc_A-Carbonato-BBG-(5744m)	3644	<199	18491	<1,88	24,58	69	29,75	1270	389	22,59	<27,27	<139,5	2760	<13,71	68	29,75	2760
20 -Casc_A-Carbonato-SEP-(5130m)	7643	<199	n.a.	<1,88	54,73	96	31,74	14180	337,47	35,6	<27,27	<139,5	180	<13,71	283,1	31,74	180
21 -Casc_A-Arenito-MLS-(4153m)	10071	<199	n.a.	<1,88	22,58	53	63,32	15940	289,47	81,07	<27,27	<139,5	992	<13,71	120	63,32	992
25 -Casc_A-Arenito-JUB-(4410m)	12563	<199	n.a.	<1,88	18,8	78	42,25	20260	390,72	35,34	<27,27	<139,5	49062	<13,71	121,8	42,25	n.a.
26 -Casc_A-Arenito-JUB-(4470m)	12557	<199	n.a.	<1,88	38,1	55	<3,45	20500	364,63	32,44	<27,27	<139,5	787	<13,71	65	0	787
27 -Casc_A-Arenito-JUB-(4530m)	11658	<199	n.a.	<1,88	39,36	47	<3,45	22460	391,62	39,51	<27,27	<139,5	370	<13,71	115,4	0	370
28 -Casc_A-Arenito-JUB-(4590m)	6997	<199	n.a.	<1,88	43,27	33	<3,45	12540	526,13	34,35	<27,27	<139,5	85780	<13,71	370,1	0	n.a.
29 -Casc_A-Arenito-JUB-(4650m)	2358	<199	n.a.	<1,88	175,6	61	<3,45	6509	531,46	28,57	<27,27	<139,5	857	<13,71	306,6	0	857
30 -Casc_A-Arenito-JUB-(4710m)	2358	<199	n.a.	<1,88	78,38	56	<3,45	6407	579,94	26,9	<27,27	<139,5	519	<13,71	329,5	0	519
31 -Casc_A-Arenito-JUB-(4770m)	758	<199	n.a.	<1,88	86,67	78	<3,45	5165	1167,96	28,33	<27,27	<139,5	270	<13,71	161,04	0	270
32 -Casc_A-Arenito-JUB-(4830m)	887	<199	n.a.	<1,88	26,88	84	<3,45	6767	1081,44	20,72	<27,27	<139,5	609	<13,71	124,44	0	609
33 -Casc_A-Arenito-JUB-(4890m)	956	<199	n.a.	<1,88	33,53	75	<3,45	4739	986,66	22,61	<27,27	<139,5	172	<13,71	71,36	0	172
34 -Casc_A-Arenito-JUB-(4950m)	758	<199	n.a.	<1,88	25,09	79	<3,45	4635	860,44	19,01	<27,27	<139,5	337	<13,71	112,32	0	337
46 -Casc_A-Carbonato-BUZ-(6013m)	2823	<199	n.a.	<1,88	55,2	83	65,67	4497	329,56	22,8	<27,27	<139,5	365	<13,71	13,92	65,67	365
47 -Casc_A-Arenito-JUB-(4812m)	1966	<199	n.a.	<1,88	20,03	94	<3,45	3969	336,22	38,26	<27,27	<139,5	681	<13,71	162,4	0	681
49 -Casc_A-Carbonático-BUZ-(5933m)	2202	<199	n.a.	<1,88	28,55	72	<3,45	6051	326,75	23,15	<27,27	<139,5	267	<13,71	19,1	0	267
50 -Casc_A-Carbonático-SEP-(5445,9m)	1737	<199	n.a.	<1,88	17,96	76	<3,45	2419	177,37	30,81	<27,27	<139,5	1373	<13,71	30,4	0	1373
51 -Casc_A-Carbonático-BUZ-(5864m)	2607	<199	n.a.	<1,88	31,74	68	<3,45	5660	342,77	24,39	<27,27	<139,5	432	<13,71	19,22	0	432
66 -Casc_A-Carbonato-OATP-(4984m)	781	<199	n.a.	<1,88	31,29	89	<3,45	2833	314,86	25,57	<27,27	<139,5	216	<13,71	21,54	0	216
68 -Casc_A-Carbonato-OATP-(5044m)	1115	<199	n.a.	<1,88	135,9	81	32,76	8350	562,98	21,85	<27,27	<139,5	621	<13,71	19,7	32,76	621
70 -Casc_A-Carbonato-OATP-(5104m)	1686	<199	n.a.	<1,88	46,53	45	>3,45	6800	519,46	20,32	<27,27	<139,5	535	<13,71	38,98	0	535
72 -Casc_A-Carbonato-OATP-(5164m)	751	<199	n.a.	<1,88	46,59	12	>3,45	5093	333,75	20,33	<27,27	<139,5	164	<13,71	42,3	0	164
90 -Casc_A-Carbonato-RJS-(4758m)	7971	<199	n.a.	<1,88	22,35	129	83,11	4919	329,54	43,96	<27,27	<139,5	110808	<13,71	63,7	83,11	n.a.
106 -Casc_A-Carbonático-BUZ-(5799m)	1337	<199	n.a.	<1,88	28,19	61	>3,45	3273	271,87	19,2	<27,27	<139,5	78	<13,71	45,44	0	78
107 -Casc_A-Carbonático-BUZ-(5974m)	2162	<199	n.a.	<1,88	37,08	58	>3,45	3761	368,02	18,08	<27,27	<139,5	275	<13,71	25,08	0	275
108 -Casc_A-Arenito-RO-(4133m)	4334	<199	n.a.	<1,88	11,82	26	33,71	5575	262,47	25,97	<27,27	<139,5	125	<13,71	101,6	33,71	125
109 -Casc_A-Carbonático-BUZ-(6208m)	3878	<199	n.a.	<1,88	26	51	>3,45	3059	221	15,96	<27,27	<139,5	474	<13,71	30,12	0	474

c) Amostras de Cascalhos contendo FMULT aderido

Amostras	Fluido de Multifuncional (FMULT)														
	Metal (mg/kg)														
	Al	As	Ba	Cd	Cu	Pb	Cr	Fe	Mn	Ni	Mo	Hg	Si	V	Zn
57-Casc_MT-Carbonático-MLS-(2828m)	38542	<199	n.a.	<1,88	19,37	71,73	37,84	28060	231,99	48,54	<27,27	<139,5	601	<13,71	159,52
58-Casc_MT-Carbonático-MLS-(2428m)	14072	<199	n.a.	<1,88	18,03	67,94	<3,45	21780	176,93	36,05	<27,27	<139,5	1077	<13,71	104,6
59-Casc_MT-carbonático-MLS-(3193m)	29706	<199	n.a.	<1,88	23,23	67,42	<3,45	25120	389,35	45,97	<27,27	<139,5	380	<13,71	112,76
60-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3153m)	22338	<199	n.a.	<1,88	15,84	62,05	<3,45	21800	340,03	39,21	<27,27	<139,5	301	<13,71	63,44
61-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3028m)	19630	<199	n.a.	<1,88	26,97	59,73	<3,45	17860	307,47	45,6	<27,27	<139,5	160	<13,71	67,28
62-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3233m)	25156	<199	n.a.	<1,88	25,86	76,43	31,09	26440	298,64	52,71	<27,27	<139,5	361	<13,71	162,6
63-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3267m)	28824	<199	n.a.	<1,88	27,93	74,51	36,57	22640	293,04	52,62	<27,27	<139,5	160	<13,71	86,44
64-Casc_MT-Carbonático-MLS-(2628m)	17636	<199	n.a.	<1,88	39,67	90,9	<3,45	25000	252,09	40,39	<27,27	<139,5	168	<13,71	361,4
75-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3347m)	19008	<199	n.a.	<1,88	25,95	88,89	66,3	15280	255,68	65,01	<27,27	<139,5	111402	<13,71	298,8
76-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3427m)	13414	<199	n.a.	<1,88	49,2	69,59	38,76	17300	260,62	50,65	<27,27	<139,5	523	<13,71	316,5
77-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3667m)	11298	<199	n.a.	<1,88	31	52,97	51,45	7025	333,25	65,98	<27,27	<139,5	696	<13,71	776,6
80-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3907m)	6688	<199	n.a.	<1,88	59,62	74,72	166,45	4145	171,53	119,21	<27,27	<139,5	81344	<13,71	119,5
82-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3987m)	9340	<199	n.a.	<1,88	118,9	76,76	208,27	5735	181,4	134,9	<27,27	<139,5	79422	<13,71	123,3
83-Casc_MT-Carbonático-MLS-(4067m)	2996	<199	n.a.	<1,88	15,02	26,53	131,16	5247	124,69	99,04	<27,27	<139,5	1046	<13,71	46,46
84-Casc_MT-Carbonático-MLS-(4147m)	3062	<199	n.a.	<1,88	438	55,86	94,56	5229	150,97	67,59	<27,27	<139,5	1156	<13,71	238,1
86-Casc_MT-Carbonático-MLS-(4187m)	9641	<199	n.a.	<1,88	88,85	75,14	268,56	6311	246,24	170,75	<27,27	<139,5	50878	<13,71	147,6
92-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3507m)	7236	<199	n.a.	<1,88	18,24	62,64	71,82	5083	170,41	69,59	<27,27	<139,5	3558	<13,71	579,8
95-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3587m)	8959	<199	n.a.	<1,88	19,77	47,29	92,04	5305	187,5	84,37	<27,27	<139,5	1172	<13,71	200,7
97-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3747m)	8993	<199	n.a.	<1,88	228,1	63,3	164,04	4933	158,22	113,45	<27,27	<139,5	21051	<13,71	301,6
99-Casc_MT-Carbonático-MLS-(3827m)	4878	<199	n.a.	<1,88	35,55	56,31	141,35	4763	143,33	103,43	<27,27	<139,5	812	<13,71	3214,84

Resultados das análises de matéria orgânica

b) Amostras de Cascalhos contendo FPBNA aderido

Nº	Amostra Cascalho com FPBNA aderido	Campo	Informações do Poço	Profundidade (m)	Operação	TOC (%) LQ= 0,36	CHNS (%)					HTP (mg/kg)				HPA
							CO2	H2O	NO2	SO2	CO2/H2O	ΣCn	MCNR/HRP	HTP	% m/m	(µg/kg)
							LQ	LQ	LQ	LQ		LQ		LQ		LQ
1	1 -Casc_NA-Carbonático-SPS-(6531)	SPS	3-SPS-106	6531	Perfuração fase 5	1,7	3,70	0,25	0,36	6,90	15,20	23,45	1,81	28,46	0,28	14097,27
2	12 -Casc_NA-Carbonático-SPS-(5884)	SPS	1-SPS-107B	5884	Perfuração	2,2	11,19	0,07	0,44	1,27	158,72	18,71	1,56	24,41	0,24	<288
3	4 -Casc_NA-arenito-MLL-(3830)	MLL	4-MLL-84-RJS	3830	Perfuração fase 4	2,9	4,60	0,24	0,35	0,80	19,20	22,56	1,77	29,29	0,29	<288
4	7 -Casc_NA-arenito-SS-(5950)	SS	3-SS-194	5950	Perfuração	6,4	13,80	0,13	0,89	5,60	106,40	< 3,3	94,17	39,59	0,4	<288
5	8 -Casc_NA-arenito-RO-(3622)	RO	8-RO-171D-RJS	3622	Perfuração	2,4	5,27	0,43	0,38	2,90	12,25	22,04	0,51	30,6	0,31	<288
6	105-Casc_NA- carbonático-RO -(4472)	RO	8-RO-172D-RJS	4472	Perfuração	4,1	10,93	0,08	0,35	1,49	129,35	47,1	1,6	52,21	0,52	<288
7	9 -Casc_NA-arenito-AB-(4928)	AB	9-AB-135D-RJS	4928	Perfuração	4,5	8,12	0,60	0,86	0,91	13,49	< 3,3	1,56	47,16	0,47	333,1
8	13 -Casc_NA-Carbonático-RJS-(3111)	RJS	1-RJS-753	3111	Perfuração	2,2	9,09	0,09	0,47	1,99	103,26	33,55	2,25	42,73	0,43	<288
9	104-Casc_NA-Carbonático-RJS -(6773)	RJS	1-RJS-755	6773	Perfuração	3,3	9,66	0,14	0,30	1,04	67,79	48,2	1,5	58,59	0,59	<288
10	16 -Casc_NA-Carbonático-BUZ-(6013)	BUZ	9-BUZ-41-RJS	6013	Perfuração	3,2	6,33	1,12	0,35	2,09	5,64	< 3,3	378,74	19,84	0,2	<288
11	22 -Casc_NA-Carbonático-BUZ-(5908)	BUZ	9-BUZ-40D-RJS	5908	Perfuração	2,8	5,54	0,50	0,32	3,37	11,01	8,73	1,66	10,91	0,11	<288
12	23 -Casc_NA-Carbonático-BUZ-(6014)	BUZ	9-BUZ-39DA-RJS	6014	Perfuração	1,2	4,40	0,03	0,38	7,59	133,44	13,34	0,68	17,33	0,17	<288
13	48-Casc_NA-Carbonático-BUZ-(6082)	BUZ	9-BUZ-47-RJS	6082	Perfuração	1,7	11,62	0,06	0,73	0,55	190,49	< 3,3	0,32	< 5,58	0,01	1687,44
14	103-Casc_NA-Carbonático-MLS -(3963)	MLS	8-MLS-232D-RJS	3963	Perfuração	5,9	11,24	0,20	0,32	1,01	54,96	< 3,3	24,8	12,44	0,12	<288
15	17 -Casc_NA-arenito-GLF-(4372)	GLF	7-GLF-49H-ESS	4372	Perfuração	1,9	7,63	0,05	0,37	1,30	146,82	14,04	1,56	18,59	0,19	<288
16	24 -Casc_NA-arenito-TVD-(3222)	TVD	7-TVD-5D-RJS	3251; 3322; 3393	Perfuração	2,3	10,80	0,38	0,39	1,83	28,76	19,66	1,98	31,41	0,31	804,84

d) Amostras de Cascalhos contendo FPBA aderido

Nº	Amostra Cascalho com FPBA aderido	Campo	Informações do Poço	Profundidade (m)	Operação	TOC (%) LQ= 0,36	CHNS (%)					HTP (mg/kg)				HPA
							CO2	H2O	NO2	SO2	CO2/H2O	ΣCn	MCNR/HRP	HTP	% m/m	(µg/kg)
							LQ	LQ	LQ	LQ						LQ
							0,07	0,01	0,01	0,02						3,3
1	2-Casc_A-Carbonático-MLL-(4500)	MLL	9-MLL-83-RJS	4500	Perfuração fase 5	2,8	11,94	0,02	1,13	0,31	542,50	< 3,3	391,51	12,52	0,13	<288
2	3-Casc_A-arenito-MLL-(3978)	MLL	7-MLL-82HA-RJS	3978	Perfuração fase 4	2,8	6,44	0,10	0,45	0,98	61,95	< 3,3	0,96	2,29	0,02	<288
3	10-Casc_A-arenito-MLL-(3985)	MLL	7-MLL-86HPA-RJS	3985	Perfuração	1,9	3,78	0,04	0,57	1,11	85,92	< 3,3	166,41	15,85	0,16	<288
4	5-Casc_A-Carbonático-BUZ-(5579)	BUZ	7-BUZ-33-RJS	5579	Perfuração	< 0,36	10,19	0,03	0,34	0,74	370,36	< 3,3	2343,33	< 5,58	0,02	<288
5	6-Casc_A-Carbonático-BUZ-(5954)	BUZ	7-BUZ-33-RJS	5954	Perfuração	1,2	10,38	0,03	0,33	1,63	377,45	< 3,3	818,28	6,81	0,07	<288
6	46-Casc_A-carbonático-BUZ-(6013)	BUZ	9-BUZ-48D-RJS	6013	Perfuração	1,3	10,64	0,03	0,28	0,95	366,90	14,58	0,15	15,79	0,16	495,01
7	49-Casc_A-Carbonático-BUZ-(5933)	BUZ	8-BUZ-44-RJS	5933	Perfuração	1,5	9,72	0,02	0,34	1,09	540,25	24,64	0,32	29,58	0,3	<288
8	51-Casc_A-Carbonático-BUZ-(5864)	BUZ	7-BUZ-46D-RJS	5864	Perfuração	0,8	9,72	0,03	0,33	0,76	360,07	< 3,3	0,18	< 5,58	0,02	<288
9	106-Casc_A-Carbonático-BUZ-(5799)	BUZ	7-BUZ-50D-RJS	5799	Perfuração	1,6	10,49	0,02	0,29	0,67	567,03	10,21	1,17	11,26	0,11	442,37
10	107-Casc_A-Carbonático-BUZ-(5974)	BUZ	8-BUZ-51-RJS	5974	Perfuração	2,6	10,65	0,16	0,32	0,80	67,41	4,17	1,54	< 5,58	0,04	<288
11	109-Casc_A-Carbonático-BUZ-(6208)	BUZ	9-BUZ-49-RJS	6200	Perfuração	1,9	10,05	0,02	0,30	0,69	456,64	3,34	2,87	< 5,58	0,04	<288
12	11-Casc_A-Carbonático-LL-(5462)	LL	8-LL-118D-RJS	5462	Perfuração	1,1	11,26	0,04	1,25	0,31	312,64	< 3,3	787,74	5,74	0,06	<288
13	18-Casc_A-Carbonático-SRR-(5693)	SRR	8-SRR-4D-RJS	5693	Perfuração	1,4	10,02	0,03	0,31	0,63	385,19	9,68	1,47	12,77	0,13	424,4
14	19-Casc_A-Carbonático-BBG-(5744)	BBG	8-BBG-4D-RJS	5744	Perfuração	3,8	11,36	0,16	0,35	0,78	69,48	18,5	1,46	20,58	0,21	864,24
15	14-Casc_A-Carbonático-SEP-(5720)	SEP	8-SEP-4D-RJS	5720	Perfuração	2,3	11,95	0,05	0,35	1,31	248,85	< 3,3	320,59	15,12	0,15	279,53
16	15-Casc_A-Carbonático-SEP-(5438)	SEP	7-SEP-7D-RJS	5438	Perfuração	2,5	11,17	0,15	0,37	1,16	73,94	< 3,3	590,1	12,61	0,13	628,42
17	20-Casc_A-Carbonático-SEP-(5130)	SEP	7-SEP-6-RJS	5130	Perfuração	4,3	7,69	1,13	0,33	3,52	6,80	9,29	1,67	20,9	0,21	6446,78
18	50-Casc_A-Carbonático-SEP-(5445,9)	SEP	7-SEP-8D-RJS	5445,9	Perfuração	1,3	11,31	0,02	0,32	0,25	753,67	< 3,3	0,31	< 5,58	0,04	<288
19	21-Casc_A-arenito-MLS-(4153)	MLS	8-MLS-238H-RJS	4153	Perfuração	3,9	6,36	0,03	0,37	0,58	254,20	6,28	0,15	7,67	0,08	1452,32
20	25-Casc_A-Arenito-JUB-(4410)	JUB	8-JUB-59D-ESS	4410	Reservatório	2,4	7,04	0,16	0,45	1,22	42,92	27,39	2,26	43,71	0,44	2115,79
21	26-Casc_A-Arenito-JUB-(4470)	JUB	8-JUB-59D-ESS	4470	Reservatório	2,7	7,03	0,31	0,39	1,21	22,91	24,63	2,2	37,2	0,37	1142,97
22	27-Casc_A-Arenito-JUB-(4530)	JUB	8-JUB-59D-ESS	4530	Reservatório	3	7,65	0,43	2,23	1,35	17,81	7,83	2,2	38,09	0,38	696,72
23	28-Casc_A-Arenito-JUB-(4590)	JUB	8-JUB-59D-ESS	4590	Reservatório	1,7	10,43	0,21	0,93	0,88	50,12	31,23	0,35	41,56	0,42	464,98
24	29-Casc_A-Arenito-JUB-(4650)	JUB	8-JUB-59D-ESS	4650	Reservatório	0,5	11,21	0,04	1,96	0,36	302,84	26,76	1,52	36,3	0,36	<288
25	30-Casc_A-Arenito-JUB-(4710)	JUB	8-JUB-59D-ESS	4710	Reservatório	1,2	11,82	0,02	0,37	0,32	549,53	30,21	0,38	40,83	0,41	<288
26	31-Casc_A-Arenito-JUB-(4770)	JUB	8-JUB-59D-ESS	4770	Reservatório	3,9	14,43	0,32	0,37	0,20	44,94	37,92	0,52	51,92	0,52	<288
27	32-Casc_A-Arenito-JUB-(4830)	JUB	8-JUB-59D-ESS	4830	Reservatório	3,5	14,34	0,19	0,36	0,21	76,45	23,24	1,78	36,33	0,36	<288
28	33-Casc_A-Arenito-JUB-(4890)	JUB	8-JUB-59D-ESS	4890	Reservatório	2,8	13,04	0,06	0,38	0,29	219,08	27,32	1,73	34,88	0,35	<288
29	34-Casc_A-Arenito-JUB-(4950)	JUB	8-JUB-59D-ESS	4950	Reservatório	2	12,38	0,07	0,37	0,31	175,60	15,72	1,86	20,64	0,21	<288
30	47-Casc_A-Arenito-JUB-(4812)	JUB	8-JUB-60D-ESS	4812	Perfuração	0,7	11,16	0,03	0,32	0,37	429,04	< 3,3	0,36	< 5,58	0,02	531,09
31	66-Casc_A-Carbonático-OATP-(4984)	OATP	7-OATP-1-RJS	4984		1,3	8,06	0,02	0,26	3,80	447,92	< 3,3	2,14	< 5,58	0,01	<288
32	68-Casc_A-Carbonático-OATP-(5044)	OATP	7-OATP-1-RJS	5044		1,3	5,77	0,02	0,26	4,72	360,44	< 3,3	0,74	6,49	0,06	2649,5
33	70-Casc_A-Carbonático-OATP-(5104)	OATP	7-OATP-1-RJS	5104		1,4	10,07	0,03	0,35	0,92	380,00	12,9	1,56	< 5,58	0,05	14978,1
34	72-Casc_A-Carbonático-OATP-(5164)	OATP	7-OATP-1-RJS	5164		1,3	9,05	0,03	0,49	3,41	278,37	7,96	2,01	8,91	0,09	54311,83
35	90-Casc_A-Arenito-RJS-(4758)	RJS	1-RJS-756	4758	Perfuração Fase 4 8 1/2"	1,7	5,91	0,29	0,30	11,77	20,33	17,57	1,59	21,99	0,22	<288
36	108-Casc_A-Arenito-RO-(4133)	RO	7-RO-173H-RJS	4133	Perfuração	5,1	9,37	0,19	0,30	1,82	50,37	< 3,3	16,84	16,78	0,17	1290,63

e) Amostras de Cascalhos contendo FMULTI aderido

Nº	Amostra Cascalho com FPBA-multifuncional aderido	Informações do Poço	Profundidade (m)	Operação	TOC (%) LQ= 0,36	CHNS (%)					HTP (mg/kg)				HPA
						CO2	H2O	NO2	SO2	CO2/H2O	ΣCn	MCNR/HRP	HTP	% m/m	(µg/kg)
						LQ	LQ	LQ	LQ		LQ		LQ		LQ
						0,07	0,01	0,01	0,02		3,3		5,58		288
1	57-Casc_MT-carbonática-MLS-(2828)	8-MLS-239H-RJS	2828	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	3,8	6,98	0,48	0,42	1,11	14,69	5,56	0,55	5,44	0,05	<288
2	58-Casc_MT-carbonática-MLS-(2428)	8-MLS-239H-RJS	2428	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	5,0	7,69	1,34	0,45	1,21	5,72	< 3,3	0,51	< 5,58	0,03	<288
3	59-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3193)	8-MLS-239H-RJS	3193	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	2,8	6,39	0,44	0,38	0,51	14,62	< 3,3	1,45	< 5,58	0,02	<288
4	60-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3153)	8-MLS-239H-RJS	3153	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	2,3	6,25	0,02	0,34	0,45	277,78	< 3,3	1,06	< 5,58	0,02	<288
5	61-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3028)	8-MLS-239H-RJS	3028	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	2,4	6,22	0,02	0,36	0,60	289,33	< 3,3	0,28	< 5,58	0,02	<288
6	62-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3233)	8-MLS-239H-RJS	3233	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	4,1	7,50	0,16	0,32	0,47	47,74	< 3,3	1,34	< 5,58	0,01	<288
7	63-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3267)	8-MLS-239H-RJS	3267	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	3,5	7,00	0,14	0,34	0,51	51,49	< 3,3	1,72	< 5,58	0,02	<288
8	64-Casc_MT-Carbonática-MLS-(2628)	8-MLS-239H-RJS	2628	Perfuração Fase 3 12 1/4" x 13 1/2"	2,9	6,20	0,02	0,37	0,80	309,88	< 3,3	1,52	< 5,58	0,03	90430,41
9	75-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3347)	8-MLS-239H-RJS	3347	Perfuração Fase 4 8 1/2"	1,4	8,14	1,15	2,36	1,97	7,08	4,12	0,92	< 5,58	0,03	<288
10	76-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3427)	8-MLS-239H-RJS	3427	Perfuração Fase 4 8 1/2"	4,6	7,64	1,04	0,51	0,90	7,37	< 3,3	15,82	< 5,58	0,01	480,11
11	77-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3667)	8-MLS-239H-RJS	3667	Perfuração Fase 4 8 1/2"	5,0	8,19	0,03	0,30	0,46	327,48	8,34	3,20	6,49	0,06	2112,34
12	80-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3907)	8-MLS-239H-RJS	3907	Perfuração Fase 4 8 1/2"	2,3	9,79	0,02	0,32	0,31	477,46	7,85	0,05	14,79	0,15	1611,14
13	82-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3987)	8-MLS-239H-RJS	3987	Perfuração Fase 4 8 1/2"	3,3	10,07	0,03	0,33	0,41	402,80	5,79	0,34	9,15	0,09	7749,37
14	83-Cas_MT-Carbonática-MLS-(4067)	8-MLS-239H-RJS	4067	Perfuração Fase 4 8 1/2"	3,7	10,58	0,02	0,33	0,75	460,00	13,04	0,23	21,25	0,21	5060,92
15	84-Casc_MT-Carbonática-MLS-(4147)	8-MLS-239H-RJS	4147	Perfuração Fase 4 8 1/2"	3,6	10,68	0,02	0,34	0,33	474,44	10,87	0,03	21,62	0,22	4543,02
16	86-Casc_MT-Carbonática-MLS-(4187)	8-MLS-239H-RJS	4187	Perfuração Fase 4 8 1/2"	3,8	10,99	0,05	0,35	0,55	226,60	16,47	0,24	19,89	0,20	3199,58
17	92-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3507)	8-MLS-239H-RJS	3507	Perfuração Fase 4 8 1/2"	3,5	9,65	0,03	0,35	0,57	326,97	9,43	0,64	10,84	0,11	<288
18	95-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3587)	8-MLS-239H-RJS	3587	Perfuração Fase 4 8 1/2"	2,9	10,62	0,02	0,35	0,34	471,78	6,20	0,07	10,84	0,11	<288
19	97-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3747)	8-MLS-239H-RJS	3747	Perfuração Fase 4 8 1/2"	4,9	12,12	0,21	0,39	0,37	58,25	6,91	0,02	13,58	0,14	<288
20	99-Casc_MT-Carbonática-MLS-(3827)	8-MLS-239H-RJS	3827	Perfuração Fase 4 8 1/2"	3,8	10,52	0,11	0,34	0,36	99,25	11,62	0,18	18,34	0,18	<288