

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ANALÍTICA



**IDENTIFICAÇÃO DE DERRAMES DE ÓLEO NO MAR:
UM ESTUDO DE CASO**

Márcio Martins Lobão

Dissertação de Mestrado

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Prof. Dr. Jarí Nóbrega Cardoso
Orientador

Dr. Márcio Rocha Mello
Orientador

Rio de Janeiro

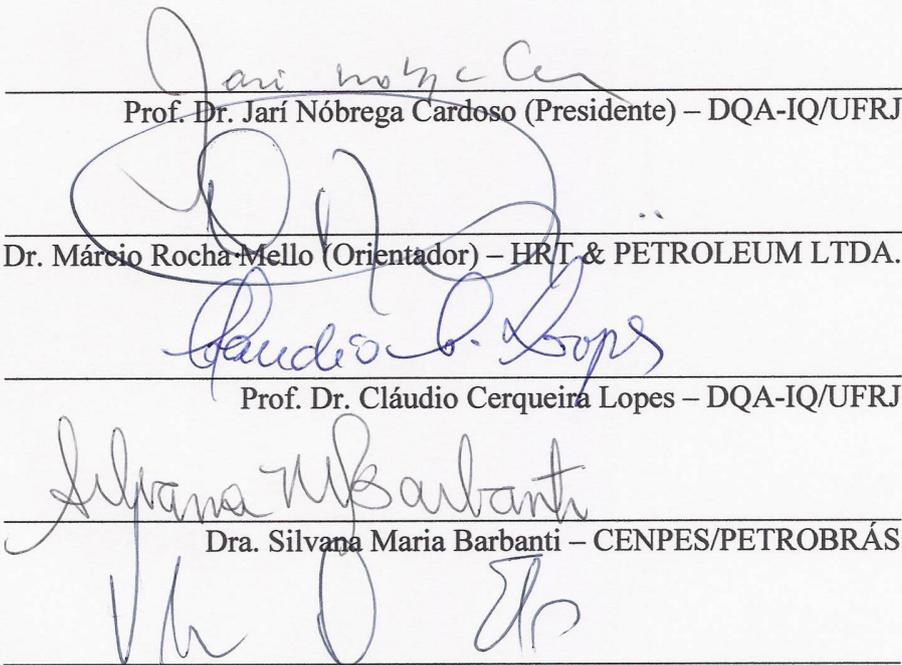
2007

IDENTIFICAÇÃO DE DERRAMES DE ÓLEO NO MAR:
UM ESTUDO DE CASO

Márcio Martins Lobão

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:



Prof. Dr. Jarí Nóbrega Cardoso (Presidente) – DQA-IQ/UFRJ

Dr. Márcio Rocha Mello (Orientador) – HRT & PETROLEUM LTDA.

Prof. Dr. Cláudio Cerqueira Lopes – DQA-IQ/UFRJ

Dra. Silvana Maria Barbanti – CENPES/PETROBRÁS

Dr. Vladimir de Oliveira Elias – HRT & PETROLEUM LTDA.

Prof^a. Dra. Maria Regina Bastos Loureiro (Suplente) – DQO-IQ/UFRJ

Prof. Dr. Júlio Carlos Afonso (Suplente) – DQA-IQ/UFRJ

FICHA CATALOGRÁFICA

LOBÃO, MÁRCIO MARTINS

Identificação de derrames de óleo no
mar: um estudo de caso [Rio de Janeiro]
2007

xix, 158p. 29,7 cm (IQ/UFRJ, M. Sc.,
Química Analítica, 2007)

Dissertação – Universidade Federal
do Rio de Janeiro, IQ

1. Petróleo
2. Meio Ambiente
3. Biomarcadores
4. Impressão digital
5. Quimiometria
6. Ciência Forense

I. IQ/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

É difícil agradecer a tanta gente que, de uma maneira ou de outra, contribuiu para que este trabalho fosse realizado. Espero não esquecer ninguém.

Primeiramente agradeço à Marinha do Brasil, pela oportunidade de crescimento profissional. Em especial, agradeço à equipe do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira, que gentilmente me cedeu as amostras utilizadas neste estudo de caso. Espero poder retribuir a confiança em mim depositada.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Jarí Nóbrega Cardoso e Dr. Márcio Rocha Mello, pela confiança em mim depositada e pelos importantes ensinamentos que me transmitiram; sem o seu apoio e brilhante orientação, não teria realizado este trabalho.

Agradeço a toda a equipe da empresa HRT & Petroleum LTDA. tanto pelo espaço e estrutura gentilmente cedidas para a realização deste estudo quanto pela simpatia e ótimo ambiente de trabalho durante todo o período em que estivemos juntos. Agradeço em especial ao Dr. Paul Brooks, pelo apoio na interpretação dos resultados obtidos e pela serenidade contagiante demonstrada em todos os contatos que com ele mantive; à Dra. Tikae Takaki, pelo apoio prestado no gerenciamento das análises realizadas e pela forma simpática com que sempre me recebeu; à Química Ana Cristina Macêdo, ao Diego e aos técnicos André Ghedini e Marcus, por todo apoio durante o preparo e análise das amostras em laboratório.

Agradeço aos professores Dr. Cláudio Cerqueira Lopes e Dra. Rosângela Sabattini Capella Lopes, que primeiro me acolheram quando do meu retorno ao ambiente acadêmico, após alguns anos somente dedicado à minha atividade profissional. Graças a eles, dei os primeiros passos na construção desta dissertação.

Agradeço à professora Dra. Maria Regina Bastos Loureiro, que me introduziu na linda Arte da Geoquímica Orgânica. Sua energia é algo sem igual e seus ensinamentos foram de vital importância na realização deste trabalho.

Agradeço à professora Dra. Paula Fernandes de Aguiar, minha orientadora espiritual. Minha forma de enxergar a Química Analítica mudou muito depois de suas aulas.

Agradeço aos meus colegas de curso pelos bons momentos que passamos juntos e pelo estímulo nos momentos difíceis.

Finalizando, agradeço à minha esposa por compreender meus momentos de ausência e ao meu filho, a quem devo muitas horas de atenção. Qualquer esforço vale a pena por vocês.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – American Petroleum Institute

°API – Densidade relativa de um petróleo ou produto derivado

ASTM – American Society for Testing and Materials,

BTC – Balsa de Transporte de Combustíveis

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno e Xilenos

C_d – Capacidade de discriminação

CG-DIC – Cromatografia em fase gasosa com detecção por ionização em chama

CG-EM – Cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massas

CG-EM-EM – Cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massas em tandem

CG-EMRI – Cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massas de razão isotópica

CLC – International Convention on Civil Liability for Oil Pollution Damage (Convenção Internacional sobre a responsabilidade civil por danos causados pela poluição por óleo)

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

EB – Embarcação (navio cuja classe não foi determinada)

EDA – Exploratory Data Analysis (Análise Exploratória de Dados)

ETR – Extended Tricyclic Terpane Ratio (Razão de Terpanos Tricíclicos Estendidos)

HCA – Hierarchical Cluster Analysis (Análise Hierárquica de Agrupamentos)

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

ICP – Inductively Coupled Plasma (Plasma Indutivamente acoplado)

IE – Impacto de elétrons

IMO – International Maritime Organization (Organização Marítima Internacional)

IRMS – Isotopic Ratio Mass Spectrometer (Espectrômetro de Massas de Razão Isotópica)

LD – Limite de Detecção

MARPOL – International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (Convenção Internacional para a prevenção da poluição por navios)

MCNR – Mistura complexa não resolvida

MPI – Methyl Phenantrene Index (Índice do Metil-fenantreno)

NG – Navio-Graneleiro

NM – Navio-Mercante (transporte de containeres)

NT – Navio-Tanque

NORDTEST – Organization for Testing in the Nordic Countries (Organização para a Regulamentação de Testes nos Países Nórdicos)

NM – Navio-Mercante

NT – Navio-Tanque

ONU – Organização das Nações Unidas

OPRC – International Convention on Oil Pollution Preparedness, Response and Cooperation (Convenção Internacional para ações de resposta em episódios de poluição por óleo)

PCA – Principal Component Analysis (Análise de Componentes Principais)

PEI – Plano de Emergência Individual

R_d – Razão de diagnóstico

RSD – Relative Standard Deviation (Desvio-padrão Relativo)

SCAN – varredura total

SIM – Monitoramento seletivo de íons

U.S. EPA – United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América)

$\delta^{13}\text{C}$ – Razão isotópica do carbono 13

RESUMO

LOBÃO, Márcio Martins. Identificação de derrames de óleo no mar: um estudo de caso. Orientadores: Prof. Dr. Jarí Nóbrega Cardoso e Dr. Márcio Rocha Mello. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências).

O petróleo é uma das mais importantes fontes de energia conhecidas. No Brasil, a maior parte do petróleo é extraída do mar. Em função das características do petróleo brasileiro, das distâncias entre as principais zonas produtoras e os centros de beneficiamento e consumo e dos processos de refino adotados no país, é rotineiro o tráfego de embarcações transportando petróleo e/ou seus derivados. Frequentemente ocorrem incidentes envolvendo o derramamento de óleo, com danos variáveis ao meio ambiente, algumas vezes sem que seja possível a identificação dos responsáveis. Em ambiente marinho tais derrames podem ser causados por falha humana ou de equipamentos em navios, portos, plataformas e instalações de apoio ou por ações irregulares de lavagem de tanques de embarcações e descarte de óleos usados. A partir de um derrame no mar o óleo passa a sofrer os efeitos da intemperização, conjunto de diversos fenômenos naturais que promovem a degradação do produto, modificando a sua composição e, por fim, retirando-o da superfície marinha. Ainda assim, podem-se ter efeitos deletérios que persistirão por um longo período de tempo no ambiente afetado, dependendo – entre outros fatores – da composição original do óleo. Têm sido desenvolvidas diversas técnicas para a identificação de fontes de derramamentos de óleo no mar, todas com o objetivo de apontar inequivocamente a fonte de um determinado incidente de poluição, mesmo nos casos em que o produto tenha sofrido intemperização. O presente trabalho teve como objetivo a realização de um Estudo de Caso em que foram utilizadas técnicas geoquímicas avançadas de determinação da impressão digital de óleos e interpretação manual e automática de dados, a fim de identificar e caracterizar a origem de um derrame ocorrido na costa brasileira em setembro de 2005. Concluiu-se, com base na determinação dos perfis dos óleos por CG-DIC, que o óleo derramado nas águas da Baía de São Marcos, município de São Luís – MA, era constituído de petróleo bruto levemente intemperizado. Foram ainda realizadas análises para a determinação da razão isotópica do carbono “whole oil”, dos teores de níquel e vanádio e, principalmente, dos perfis de biomarcadores de petróleo, obtidos por CG-EM, tanto do óleo derramado quanto de nove embarcações suspeitas. Foi possível distinguir, tanto com base em parâmetros geoquímicos com elevada capacidade de correlação quanto pela realização do tratamento multivariado de um conjunto

de razões de diagnóstico desenvolvidas, uma amostra que apresentou elevada similaridade com o óleo derramado, concluindo-se que aquela era a única, dentre as obtidas das diversas embarcações suspeitas amostradas, que poderia ter ocasionado o incidente em estudo. Correlacionando o óleo encontrado a propriedades geoquímicas aceitas pela literatura para inferir possíveis características da sua rocha-geradora, foi possível concluir que o óleo encontrado em São Luís foi gerado a partir de uma rocha-geradora marinha carbonática. O teor de vanádio bastante elevado, que conduziu a um valor para a razão V/Ni não coincidente com nenhum óleo brasileiro conhecido, bem como o elevado teor de terpanos tricíclicos, eliminaram a possibilidade de o mesmo ter sido originado a partir de alguma jazida localizada no Brasil, sugerindo que o mesmo pode ter sido importado da Venezuela, país exportador conhecido por possuir óleos com elevado teor de vanádio. A presença de oleanano, em pequena abundância com relação ao $C_{30}\alpha\beta$ -hopano, somada a outras características, confirmou que o óleo derramado na Baía de São Marcos era importado.

Palavras-chave: Petróleo; Meio Ambiente; Biomarcadores; Impressão digital; Quimiometria; Ciência Forense.

ABSTRACT

LOBÃO, Márcio Martins. Fingerprinting oil spills in the sea: A Case Study. Advisors: Prof. Dr. Jarí Nóbrega Cardoso and Dr. Márcio Rocha Mello. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2007. Dissertation (Master of Science).

Petroleum is one of the most important energy sources known. In Brazil, oil is mainly extracted from offshore wells. Because of the characteristics of the Brazilian oils, the great distances between the main productive areas and industrial processing and consumption centers, and because of the refining processes adopted in Brazil, the traffic of ships carrying oil or derived products is common. Oil spills frequently occur, with variable damage to the environment, sometimes without the identification of responsible parties. In the marine environment, such oil spills can be caused by human or equipment errors in ships, harbours, petroleum platforms and their support facilities, by irregular crude oil washing on tankers or by disposal of used oils. An oil spilled in the sea, is subject to weathering, an assembly of several natural phenomena that promote degradation of the oil, modifying its composition and, finally, removing it from the water surface. Even so, damage effects can persist in the affected area for a long time, depending, among other factors – on the original oil composition. Various techniques have been developed for identification of oil spills in the sea, each one searching to unambiguously identify the source of the spill, even when the released oil has been subjected to weathering. This work represents a Case Study where advanced geochemical techniques for oil spill fingerprinting were used, including manual and automated data interpretation, aiming to identify and characterize the source of an oil spill in the Brazilian coast, occurred in September, 2005. By GC-FID profile of the oils, it was concluded that the spilled oil in the São Marcos Bay, city of São Luís – MA, was slightly weathered crude oil. The spilled oil and suspected vessels were still investigated by “whole oil” isotopic ratio mass spectrometry, nickel and vanadium determination and, mainly, by their GC-MS biomarkers profile. It was possible to distinguish, based both on the high correlation capabilities of some geochemical parameters as well as multivariate analysis of several developed diagnostic ratios, that one sample was very similar to the spilled oil. The corresponding ship was the only one, among the suspected vessels, that could have caused the incident. By comparison of the spilled oil with geochemical properties accepted in the literature to correlate oil and source-rock, it was concluded that the oil found in São Luís was generated from a marine carbonatic source rock. The high concentration of vanadium and the high V/Ni, unusual in Brazilian oils, as well as the high concentration of tricyclic terpanes,

eliminated the chances of being a brazilian oil and suggested it could have been imported from Venezuela, one of the biggest oil producers and known by their oils with high vanadium concentrations. The presence of oleanane, although much less abundant than $C_{30}\alpha\beta$ -hopane, allied to other characteristics, has confirmed that the spilled oil in São Marcos Bay was imported.

Keywords: Petroleum; Environment; Biomarkers; Fingerprint; Chemometrics; Forensic Science.

ÍNDICE

	Pág.
Folha de assinaturas	ii
Ficha catalográfica	iii
Agradecimentos	iv
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Índice	xi
Índice de figuras	xiv
Índice de tabelas	xviii
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Apresentação do tema em estudo	1
1.2 – Objetivos	6
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 – Origem e usos do petróleo	7
2.2 – Hidrocarbonetos no ambiente marinho	8
2.2.1 – Fontes naturais	8
2.2.2 – Fontes antropogênicas	10
2.3 – Poluição do mar por óleo	10
2.3.1 – Importância da caracterização de derramamentos de óleo no mar	13
2.3.2 – Legislação aplicável à poluição do mar por óleo	14
2.4 – Origem do petróleo	16
2.5 – Composição química do petróleo	16
2.5.1 – Hidrocarbonetos alifáticos	17
2.5.1.1 – Alcanos normais	17
2.5.1.2 – Alcanos ramificados	18
2.5.1.3 – Alcanos cíclicos	19
2.5.2 – Hidrocarbonetos aromáticos	20
2.5.3 – Compostos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio	22
2.5.4 – Compostos organometálicos	23
2.6 – Biomarcadores de petróleo	23

	xii
2.7 – Degradação do petróleo e seus derivados no mar	27
2.7.1 – Espalhamento	28
2.7.2 – Evaporação	28
2.7.3 – Dispersão	29
2.7.4 – Emulsificação	29
2.7.5 – Dissolução	30
2.7.6 – Oxidação	30
2.7.7 – Afundamento e Sedimentação	30
2.7.8 – Biodegradação	31
2.8 – Técnicas aplicadas à análise de hidrocarbonetos de petróleo	32
2.8.1 – Diferença entre Monitoramento Seletivo de Íons e Varredura Total	36
2.8.2 – Padrões de fragmentação de biomarcadores	37
2.8.3 – Seleção de analitos a monitorar na identificação de um derrame de óleo.	38
2.9 – Técnicas de caracterização de derrames de óleo no mar	39
2.9.1 – Perfil de parafinas por CG-DIC	40
2.9.2 – Teor de Ni e V	42
2.9.3 – Razão isotópica do Carbono ($\delta^{13}\text{C}$)	43
2.9.4 – Determinação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos por CG-EM	44
3. FUNDAMENTOS DE QUIMIOMETRIA	46
3.1 – Análise de Componentes Principais (PCA)	47
3.2 – Análise hierárquica de agrupamentos (HCA)	47
3.3 – Processamento dos dados para a análise numérica	48
3.4 – Escolha das R_d a serem utilizadas no tratamento multivariado de dados	49
4. METODOLOGIA	51
4.1 – Descrição das amostras	51
4.2 – Descrição do procedimento experimental	52
4.2.1 – Solventes e reagentes	52
4.2.2 – Materiais de Referência	53
4.2.3 – Vidraria e equipamentos	53
4.2.4 – Preparo das soluções de trabalho	54
4.2.5 – Preparo das amostras para análise	54
4.2.6 – Procedimentos analíticos	55
4.2.6.1 – Procedimentos para análise das amostras por CG-DIC	55

4.2.6.2 – Procedimentos para análise de Níquel e Vanádio	56
4.2.6.3 – Procedimentos para a determinação da razão isotópica do Carbono	56
4.2.6.4 – Procedimentos para a análise de saturados e aromáticos por CG-EM	57
4.2.7 – Critério adotado para o tratamento multivariado dos dados	64
4.2.8 – Tratamento dos dados obtidos com as R_d estabelecidas	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 – Determinação do perfil de parafinas por CG-DIC	66
5.2 – Teor de Ni e V	74
5.3 – Razão isotópica do Carbono ($\delta^{13}C$)	76
5.4 – Perfis de hidrocarbonetos por CG-EM	80
5.4.1 – Perfil do óleo derramado com base nas análises por CG-EM	81
5.4.2 – Identificação da embarcação autora do derrame por CG-EM	87
5.5 – Identificação do derrame por meio da análise multivariada dos resultados	100
5.5.1 – Resultados obtidos do tratamento pela Análise de Componentes Principais	100
5.5.1.1 – Resultados obtidos do tratamento por PCA a partir das Razões conservadas	106
5.5.2 – Resultados obtidos do tratamento pela Análise Hierárquica de Agrupamentos	108
5.5.2.1 – Resultados obtidos do tratamento por HCA a partir das Razões conservadas	112
5.6 – Caracterização “tentativa” do óleo derramado por meio de parâmetros aceitos para correlacionar óleos e rochas-geradoras	115
6. CONCLUSÕES	136
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140
8. APÊNDICES	147
A – Razões de Diagnóstico calculadas para a fração de saturados, metais e razão isotópica nas amostras em análise	147
B – Matrizes de distância calculadas da Análise Hierárquica de Agrupamentos para as amostras em análise	153

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 2.1 – Ave coberta de óleo numa praia da Espanha após o naufrágio, e o conseqüente derramamento de óleo, do navio petroleiro Prestige, ocorrido em 2002.	11
Fig. 2.2 – Vazamento de óleo através de rachadura no casco soçobrado do navio-tanque da marinha norte-americana USS <i>Mississinewa</i> , observado em setembro de 2001.	12
Fig. 2.3 – Algumas estruturas de n-alcanos.	17
Fig. 2.4 – Algumas estruturas de alcanos ramificados.	19
Fig. 2.5 – Alguns alcanos cíclicos presentes em petróleo, com indicação de estereoquímicas comuns em hopanos e esteranos.	20
Fig. 2.6 – Algumas estruturas de hidrocarbonetos aromáticos.	21
Fig. 2.7 – Algumas estruturas de compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre.	22
Fig. 2.8 – Esquema de conversão geológica da molécula da clorofila a porfirinas.	23
Fig. 2.9 – Numeração de átomos de carbono em esteranos e triterpanos, com exemplos das estruturas tridimensionais em projeção.	26
Fig. 2.10 – Esquema de intemperização do óleo derramado no mar.	27
Fig. 2.11 – Seqüência de remoção de grupos moleculares em níveis crescentes de biodegradação.	32
Fig. 2.12 – Configuração típica de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, com fonte iônica por impacto de elétrons.	34
Fig. 2.13 – Comparação entre o cromatograma de um óleo cru obtido por CG-DIC e os cromatogramas de massas dos terpanos e esteranos, obtidos por CG-EM da fração saturada do mesmo óleo.	35
Fig. 2.14 – Gráfico tridimensional demonstrando o princípio da análise por SIM e SCAN em CG-EM.	36

Fig. 2.15 – Alguns biomarcadores saturados, com seus respectivos padrões de fragmentação e íons característicos obtidos por EM-IE.	37
Fig. 2.16 – Protocolo para a identificação de derrames de óleo.	41
Fig. 2.17 – Variação no $\delta^{13}\text{C}$ para diferentes compostos orgânicos e inorgânicos.	44
Fig. 5.1 – Cromatograma do óleo derramado em São Luís, obtido por CG-DIC.	67
Fig. 5.2 – Razões Pristano/n-C ₁₇ , Fitano/n-C ₁₈ e Pristano/Fitano para as amostras analisadas.	72
Fig. 5.3 – Razões n-C ₂₀ /n-C ₂₅ , n-C ₂₅ /n-C ₃₀ e n-C ₂₈ /n-C ₃₀ para as amostras analisadas.	73
Fig. 5.4 – Razão Ni/V calculada para as amostras em análise ao nível de 95% de confiança.	76
Fig. 5.5– Resultados da determinação do $\delta^{13}\text{C}$ “whole oil” nas amostras analisadas.	78
Fig. 5.6 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 177 da amostra AET15.	81
Fig. 5.7 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 191 da amostra AET15.	82
Fig. 5.8 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 217 da amostra AET15.	82
Fig. 5.9 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 218 da amostra AET15.	83
Fig. 5.10 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 259 da amostra AET15.	83
Fig. 5.11 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 178 da amostra AET15.	84
Fig. 5.12 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 184 da amostra AET15.	85
Fig. 5.13 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 192 da amostra AET15.	85
Fig. 5.14 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 198 da amostra AET15.	86
Fig. 5.15 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 231 da amostra AET15.	86
Fig. 5.16 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 245 da amostra AET15.	87
Fig. 5.17 – Gráfico de dispersão de 25Nor/Hop177 versus TR23/H30.	89
Fig. 5.18 – Gráfico de dispersão de TR21/H30 versus TR23/H30.	89
Fig. 5.19 – Gráfico de dispersão de Tricíclicos/Hopanos versus ETR.	90
Fig. 5.20 – Diagrama ternário da distribuição de 27–29 $\beta\beta$ esteranos para as amostras analisadas.	92

Fig. 5.21 – Gráfico de dispersão de 28/29 $\beta\beta$ esteranos versus diasteranos/esteranos regulares para as amostras analisadas.	93
Fig. 5.22 – Gráfico de dispersão de C26STA/C28STA versus C27RTA/C28RTA para as amostras analisadas.	94
Fig. 5.23 – Gráfico de dispersão de C26STA/C28STA versus C27RTA/C28RTA para as amostras analisadas.	94
Fig. 5.24 – Cromatogramas de massas (parciais) do íon m/z 231, obtido da análise da fração de aromáticos das amostras AET06, AET10 e AET15.	95
Fig. 5.25 – Distribuição de homohopanos para as amostras analisadas.	97
Fig. 5.26 - Gráfico de dispersão de 1-MDBT/DBT versus 2 e 3-MDBT/DBT para as amostras analisadas.	98
Fig. 5.27 - Gráfico de dispersão de 1/9-MP versus 3/2-MP para as amostras analisadas.	99
Fig. 5.28 – Gráfico de PC ₁ versus PC ₂ quando consideradas todas as R _d desenvolvidas.	101
Fig. 5.29 – Gráfico de PC ₁ versus PC ₂ quando consideradas as R _d com C _d > 5.	102
Fig. 5.30 – Gráfico de PC ₁ versus PC ₂ quando consideradas as R _d com C _d > 10.	103
Fig. 5.31 – Gráfico de PC ₁ versus PC ₂ quando consideradas as R _d com C _d > 20.	104
Fig. 5.32 – Gráfico de PC ₁ versus PC ₂ quando consideradas todas as R _d conservadas.	107
Fig. 5.33 – Gráfico de PC ₁ versus PC ₂ quando consideradas as R _d conservadas com C _d > 10.	107
Fig. 5.34 – Dendrograma calculado com todas as R _d desenvolvidas.	108
Fig. 5.35 – Dendrograma calculado com as R _d que apresentaram C _d >5.	109
Fig. 5.36 – Dendrograma calculado com as R _d que apresentaram C _d >10.	111
Fig. 5.37 – Dendrograma calculado com as R _d que apresentaram C _d > 20.	112
Fig. 5.38 – Dendrograma calculado com todas as R _d conservadas.	113
Fig. 5.39 – Dendrograma calculado com as R _d conservadas que apresentaram C _d >10.	114
Fig. 5.40 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET01.	119
Fig. 5.41 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET02.	120
Fig. 5.42 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET03.	121

Fig. 5.43 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET04.	122
Fig. 5.44 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET05.	123
Fig. 5.45 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET06.	124
Fig. 5.46 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET07.	125
Fig. 5.47 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET08.	126
Fig. 5.48 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET09.	127
Fig. 5.49 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET10.	128
Fig. 5.50 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET11.	129
Fig. 5.51 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET12.	130
Fig. 5.52 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET13.	131
Fig. 5.53 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET14.	132
Fig. 5.54 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET15.	133
Fig. 5.55 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET16.	134
Fig. 5.56 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET17.	135

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 4.1 – Descrição das amostras analisadas	52
Tabela 4.2 – Famílias de íons monitorados para a fração de saturados	58
Tabela 4.3 – Famílias de íons monitorados para a fração de aromáticos	58
Tabela 4.4 – Compostos monitorados por CG-EM na fração de saturados	59
Tabela 4.5 – Compostos monitorados por CG-EM na fração de aromáticos	61
Tabela 4.6 – Definição das R_d utilizadas (fração de saturados)	62
Tabela 4.7 – Definição das R_d utilizadas (fração de aromáticos)	64
Tabela 5.1 – Algumas razões de n-alcenos e isoprenóides obtidas da análise por CG-DIC	71
Tabela 5.2 – Apresentação dos resultados das análises do teor de Níquel e Vanádio	75
Tabela 5.3 – Apresentação dos resultados das análises de $\delta^{13}C$ “Whole Oil”	77
Tabela 5.4 – Síntese dos resultados da comparação com a amostra do óleo derramado (AET15)	79
Tabela 5.5 – Distribuição de 27, 28 e 29 $\beta\beta$ esteranos	91
Tabela 5.6 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (84 R_d consideradas)	108
Tabela 5.7 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (56 R_d consideradas)	110
Tabela 5.8 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (33 R_d consideradas)	111
Tabela 5.9 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (20 R_d consideradas)	112
Tabela 5.10 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (R_d “conservadas”)	113
Tabela 5.11 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (R_d “conservadas”, $C_d > 10$)	114
Tabela 5.12 – Alguns parâmetros utilizados para caracterizar óleos brasileiros	117
Tabela 8.1 – Razões de Diagnóstico calculadas para a fração de saturados das amostras	146

em análise

Tabela 8.2 – Razões de Diagnóstico calculadas para a fração de aromáticos das amostras em análise	150
Tabela 8.3 – Matriz de distâncias para as amostras em análise	152
Tabela 8.4 – Matriz de distâncias para as amostras em análise com as razões de diagnóstico que apresentaram $C_d > 5$	153
Tabela 8.5 – Matriz de distâncias para as amostras em análise com as razões de diagnóstico que apresentaram $C_d > 10$	154
Tabela 8.6 – Matriz de distâncias para as amostras em análise com as razões de diagnóstico que apresentaram $C_d > 20$	155
Tabela 8.7 – Matriz de distâncias para as amostras em análise com as razões de diagnóstico “conservadas”	156
Tabela 8.8 – Matriz de distâncias para as amostras em análise com as razões de diagnóstico “conservadas” ($C_d > 10$)	157

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Apresentação do tema em estudo

Derramamentos de óleo, freqüentemente de origem desconhecida, ocorrem rotineiramente em rios, mar aberto e em águas costeiras navegáveis (STOUT et al, 2001). Fenômenos como exsudações naturais sempre contribuíram para a presença de hidrocarbonetos na natureza. Porém, a contaminação do ambiente natural por óleo, em escala mais expressiva, é uma consequência da crescente industrialização e da demanda por energia no mundo (WANG e FINGAS, 1995; MENICONI et al, 2002). Petróleo, seus produtos refinados e hidrocarbonetos pirogênicos tornaram-se os contaminantes orgânicos mais freqüentemente descobertos no meio ambiente (WANG e FINGAS, 2003).

Apesar de os ambientes marinhos possuírem alguma capacidade de depurar hidrocarbonetos, naturalmente presentes em determinados organismos componentes da biota e também decorrentes de exsudações naturais de petróleo bruto e da erosão de sedimentos continentais, sempre que ocorre um derramamento de óleo, ocorre alteração desse equilíbrio, podendo ocorrer acumulação de alguma parcela do produto lançado no meio ambiente. Ambientes pesadamente atingidos por episódios de derramamento de óleo acabam propiciando o desenvolvimento de microrganismos adaptados àquele tipo de nutriente que passam a consumi-lo em seu metabolismo. Tal característica é utilizada no desenvolvimento de técnicas de biorremediação de ambientes atingidos por derramamentos de óleo, por meio da adição de populações microbianas exógenas ao local do derramamento ou pelo estímulo ao crescimento de microrganismos nativos adaptados para consumir óleo, numa tentativa de aumentar as taxas de degradação naturalmente encontradas (ATLAS, 1995; PETERS et al, 2005).

O petróleo vem sendo utilizado pelo homem desde tempos muito remotos. Os antigos babilônios o usavam para assentar tijolos, os fenícios para calafetar embarcações, os egípcios para embalsamar corpos e na construção de pirâmides, e os gregos e romanos para fins bélicos. Apesar das inúmeras aplicações relatadas na História, foi somente na segunda metade do século XIX, com o início da exploração comercial nos Estados Unidos, que a indústria do petróleo se estabeleceu. Na sociedade moderna dificilmente encontramos um ambiente, um utilitário ou um bem que não contenha compostos derivados do petróleo ou que não seja produzido direta ou indiretamente a partir do petróleo (THOMAS, 2001). De origem natural, não renovável e de ocorrência limitada, o petróleo movimenta bilhões de dólares diariamente

em uma cadeia industrial gigantesca que emprega milhões de trabalhadores, técnicos e cientistas.

Com o crescimento no tráfego de embarcações e o conseqüente aumento no volume transportado de petróleo e seus derivados, aumentou também, ao longo dos últimos anos, o número de acidentes/incidentes envolvendo o derramamento de petróleo e/ou seus derivados, fazendo dos derramamentos de óleo um problema global, particularmente em países industrializados (WANG et al, 1999). No Brasil, o fim do monopólio estatal do petróleo, ocorrido na década de 1990, permitiu que atividades de exploração e extração de petróleo fossem exercidas por empresas privadas. Com isso, e também devido aos altos preços exercidos atualmente no mercado internacional, aumentou a busca por petróleo em nossas águas e, conseqüentemente, a produção, o que levou o país a atingir recentemente a auto-suficiência. Aumentou também o tráfego de embarcações transportando petróleo, conduzindo o país à necessidade de possuir um sistema adequado de avaliação de acidentes/incidentes envolvendo o derramamento de óleo, com vistas a apontar inequivocamente autores de um determinado evento e auxiliar na decisão da melhor alternativa de remediação da área afetada. A legislação brasileira, na forma da Lei 9966/2000, que dispõe sobre a prevenção, controle e fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional define óleo, em seu Artigo 2º, como “qualquer forma de hidrocarboneto (petróleo e seus derivados), incluindo óleo cru, óleo combustível, borracha, resíduos de petróleo e produtos refinados”. Esta mesma lei determina em seu Artigo 27, item I, subitem b, que compete à autoridade marítima, exercida pelo Comandante da Marinha, “levantar dados e informações e apurar responsabilidades sobre os incidentes com navios, plataformas e suas instalações de apoio que tenham provocado danos ambientais”.

Na ocorrência de um derrame a identificação dos autores às vezes é óbvia, pelas condições em que o fato ocorreu. Porém, nas ocasiões em que pairam dúvidas acerca do real autor de um determinado derrame, deve-se lançar mão de técnicas analíticas que permitam apontar inequivocamente o autor do episódio, seja pela falta de prováveis suspeitos ou pela contestação da parte apontada. Como resultado, a diferenciação confiável e a caracterização de óleos crus e produtos de petróleo refinados é parte crítica de muitas avaliações de derramamentos de óleo (STOUT et al, 2001). Kaplan et al (1997) definem o termo “Geoquímica Ambiental Forense” como uma metodologia científica desenvolvida para identificar petróleo e seus derivados e outros contaminantes ambientais potencialmente perigosos no meio ambiente, determinando fontes e época em que a contaminação ocorreu.

Alguns países já utilizam protocolos para a identificação de derramamentos de óleo no mar há algum tempo. A metodologia Nordtest para identificação de autores de derramamentos de óleo no mar (NT CHEM 001) foi desenvolvida em 1983 pela Nordtest, uma instituição subordinada ao Conselho Nórdico de Ministros – fórum de cooperação governamental entre os países nórdicos (Dinamarca, Islândia, Finlândia, Suécia e Noruega) – e, após a sua segunda edição (1991), se tornou uma importante plataforma para resolução de casos envolvendo a identificação de fontes poluidoras, tanto nesses como em outros países da Europa, nos Estados Unidos da América e no Canadá (Nordtest, 1991; DALING et al, 2002). Esta metodologia se baseia na determinação dos perfis (impressões digitais) do óleo derramado e sua comparação com perfis de fontes suspeitas, utilizando-se as técnicas de cromatografia em fase gasosa com detecção por ionização em chama (CG-DIC) e com detecção por espectrometria de massas (CG-EM). DALING et al (2002) publicaram um artigo apresentando uma revisão desta metodologia, num projeto cooperativo entre os Laboratórios Nacionais de Identificação de Derramamentos de Óleo da Noruega, Dinamarca, Suécia, e Finlândia, com a participação dos Laboratórios Battelle, dos Estados Unidos da América. Esta revisão teve como objetivos promover um refinamento da metodologia existente e ajustar a metodologia revisada aos padrões do Comitê Europeu de Padronização (CEN).

Sistemas modernos de identificação de fontes de derramamentos de óleo são baseados principalmente na determinação de séries de marcadores moleculares do petróleo, também chamados biomarcadores de petróleo, os quais mostram perfis únicos, característicos da fonte ou do estágio de intemperização do poluente (ALZAGA et al, 2004; WANG et al, 1999). Os biomarcadores podem ser correlacionados inequivocamente a substâncias presentes nos organismos vivos que deram origem ao petróleo (PETERS et al, 2005). Por serem mais resistentes à degradação quando comparados com outros hidrocarbonetos e também devido ao fato de que, em alguma extensão, todos os óleos crus e produtos derivados tem composições químicas que os diferenciam entre si (WANG et al, 1999), a presença dos biomarcadores permite que cada óleo possua uma impressão digital única (fingerprint), função da matéria orgânica que compôs a sua rocha geradora e das condições de maturação dessa mesma rocha, que culminaram com a formação do petróleo cru.

O petróleo é constituído de milhares de diferentes compostos orgânicos (WANG e FINGAS, 2003). As diferenças na composição de petróleos decorrem da sua geração, a partir da decomposição de inúmeros organismos contribuintes (matéria orgânica) sob condições geológicas diversas. Tais variáveis explicam as notáveis diferenças entre os petróleos extraídos das diversas regiões produtoras ao redor do mundo. A variação composicional entre os diversos óleos é uma característica bastante importante em estudos de Geoquímica

Orgânica, pois permite estabelecer correlações de óleos entre si e de óleos e rochas geradoras, permitindo determinar, por meio das análises de biomarcadores, que rocha geradora originou um determinado óleo, de forma a obter-se informações acerca das rotas de migração e da época da geração do óleo em relação à formação de seu reservatório (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Identificar óleos derramados no meio ambiente, porém, não é tarefa das mais simples: Os óleos derramados espalham-se, cobrindo grandes áreas superficiais, sobretudo em ambiente marinho. Alguns hidrocarbonetos são muito voláteis e evaporam rapidamente, outros se dissolvem na coluna d'água, ou ainda passam a sofrer biodegradação e contaminação com outros produtos orgânicos porventura presentes, de modo que quanto mais tempo um óleo estiver no meio ambiente, mais difícil se torna identificar ou excluir possíveis suspeitos num incidente envolvendo o derramamento de óleo. Além disso, a identificação do derramamento de alguns derivados do petróleo pode tornar-se difícil, porque produtos como a gasolina são compostos exclusivamente de hidrocarbonetos leves e, portanto mais facilmente sujeitos a intemperização. Já produtos como lubrificantes, podem ser mais facilmente identificados por possuírem em sua composição hidrocarbonetos mais pesados, asfaltenos e resinas. Óleos lubrificantes também contêm traços de biomarcadores de petróleo.

Hidrocarbonetos oriundos da extração, transporte e beneficiamento do petróleo podem ser encontrados no meio ambiente devido a descargas acidentais ou intencionais, envolvendo plataformas de produção/exploração, oleodutos, instalações de armazenagem, navios petroleiros e instalações industriais de beneficiamento (STOUT et al, 2001).

Muitos derrames no mar, envolvendo pequenos volumes de óleo, ocorrem como resultado da lavagem de tanques de navios petroleiros e do descarregamento de água de lastro contaminada por óleo. Apesar da contaminação provocada por cada navio ser pequena, a grande quantidade desses tanques, trafegando pelas principais rotas de navegação, tem colaborado para o aumento do volume de petróleo derramado no mar, levando eventualmente à contaminação de regiões costeiras (BARAKAT et al, 1999). Além disso, navios e até pequenas embarcações, estas últimas normalmente localizadas em marinas ou pequenas instalações portuárias, podem descartar seus resíduos de forma irregular.

A Resolução CONAMA nº 362/05, que dispõe sobre o rerrefino de óleo lubrificante usado no Brasil, prevê a coleta anual de um volume, no mínimo, equivalente a 30% do óleo lubrificante comercializado no país. Segundo dados de coleta divulgados pela organização não governamental CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem, em 2004 foi coletado um volume de óleo usado equivalente a 24% do total de óleo lubrificante comercializado no Brasil, encaminhado para recuperação pelo processo de rerrefino. Um

volume desconhecido de óleo lubrificante é descartado de forma irregular, tendo outros destinos menos nobres, entre eles, possivelmente o descarte em corpos d'água receptores.

A presença de hidrocarbonetos no meio ambiente não ocorre exclusivamente em decorrência da utilização do petróleo ou seus derivados. Os hidrocarbonetos estão presentes naturalmente no meio ambiente, por exemplo nos produtos da decomposição de fito e zooplânctons, nas ceras das folhas de vegetais superiores, algas e biossíntese por organismos marinhos ou terrestres (MENICONI et al, 2002; PETERS et al, 2005; READMAN et al, 2002). Além disso, podem ocorrer exsudações naturais de óleo, oriundas de reservatórios de petróleo em subsuperfície no assoalho marinho (KVENVOLDEN e COOPER, 2003), ou até mesmo pela presença de produtos de combustão incompleta de combustíveis fósseis ou incêndios florestais (PETERS et al, 2005). A contaminação do ambiente marinho por hidrocarbonetos também pode decorrer do lançamento de esgotos, que contém as mais diversas substâncias oriundas da atividade humana.

A identificação de fontes de poluição por óleo em ambiente marinho deve permitir que as análises realizadas elucidem a autoria de tais episódios. Casos envolvendo definição de responsabilidades por derramamentos de óleo e pela remediação de ambientes afetados podem acabar culminando em litígios judiciais por conta das sanções aplicáveis ao poluidor, de forma que as técnicas adotadas para a determinação do “fingerprint”, ou impressão digital de um determinado óleo devem permitir a identificação inequívoca da fonte, por meio de um protocolo que inclua tanto um adequado sistema de coleta e análise das amostras quanto uma cadeia de custódia transparente a todos os envolvidos. A utilização de ferramentas adotadas em estudos de geoquímica orgânica e do petróleo, como as análises de biomarcadores e HPAs, tem se mostrado bastante promissora na identificação de derrames (DALING et al, 2002; MELLO et al, 1990; PETERS et al, 2005; STOUT et al, 2001; WANG et al, 2006). A avaliação forense de derrames pode adotar estratégias que incorporem a análise estatística dos dados químicos obtidos das análises de biomarcadores e HPAs, para identificar aqueles parâmetros de diagnóstico tão precisamente medidos quanto imunes a intemperização, analisados com o uso de ferramentas de análise numérica, como PCA (Análise de Componentes Principais), para avaliar o grau de correlação entre um óleo derramado e as fontes candidatas (STOUT et al, 2001).

1.2 – Objetivo

Este trabalho teve como objetivo a realização de um estudo de caso em que foram utilizadas técnicas analíticas para a determinação da “impressão digital” de óleos e interpretação de dados a fim de identificar e caracterizar inequivocamente a origem de um derrame de óleo ocorrido na Baía de São Marcos, município de São Luís, capital do Estado do Maranhão, que impactou diversas praias naquela região em setembro de 2005.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos para o desenvolvimento do tema em estudo, bem como todas as variáveis que podem ter influência na identificação de fontes de derramamentos de petróleo no mar, de forma a apresentar o estado da arte com relação ao tema em desenvolvimento.

2.1 – Origem e usos do petróleo

De acordo com PETERS et al (2005), o petróleo consiste de uma mistura de compostos orgânicos constituída principalmente de Hidrogênio e Carbono, obtida de reservatórios onde pode se encontrar nos estados sólido, líquido e gasoso. Todo o petróleo atualmente extraído no mundo foi formado em eras geológicas passadas, por deposição de matéria orgânica oriunda de diversos organismos, em geral marinhos, a qual foi submetida a soterramento, em decorrência de alterações geológicas e da deposição normal de sedimentos posteriores. Com isso, a matéria orgânica constituída de substâncias funcionalizadas oriundas dos diversos organismos vivos foi sofrendo decomposição, em um processo conhecido como diagênese, sendo incorporada a rochas sedimentares pouco porosas e pouco permeáveis, chamadas rochas potencialmente geradoras de petróleo, cuja matéria orgânica encontra-se sob a forma de querogênio e betume (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Com o tempo, algumas dessas rochas sofreram processo de soterramento adicional, que às levou a uma etapa chamada catagênese, a qual culminou com a geração de petróleo bruto, oriundo principalmente do craqueamento térmico do querogênio presente na rocha sedimentar. Este óleo com o tempo migrou, sob condições favoráveis e, parte dele acabou aprisionada em reservatórios formados ao longo do tempo geológico e que permitiram o seu aprisionamento e conservação.

A utilização do petróleo remonta aos primórdios da humanidade. Povos como os babilônios, fenícios e egípcios já se utilizavam das exudações de superfície em diversas atividades. Porém, a sua utilização comercial foi impulsionada a partir do século XIX, com o estabelecimento da indústria do petróleo e o posterior desenvolvimento dos motores a explosão, que passaram a ser utilizados em navios, carros, caminhões e outros veículos, no início do século XX. A partir de então os produtos derivados de petróleo, sobretudo combustíveis líquidos, passaram a ter utilização crescente em substituição a combustíveis sólidos, como a lenha e o carvão.

2.2 – Hidrocarbonetos no ambiente marinho

A caracterização e diferenciação entre as diversas fontes de hidrocarbonetos presentes no meio ambiente é parte essencial de qualquer estudo envolvendo derrames de óleo. Após um derrame, os hidrocarbonetos oriundos do óleo frequentemente se misturam com outras fontes de hidrocarbonetos presentes na área impactada (WANG e FINGAS, 2003). A correlação do óleo derramado a fontes suspeitas deve ser imune a influências decorrentes da presença de outros hidrocarbonetos na área afetada, de forma a diferenciar hidrocarbonetos de origem petrogênica (oriundos do petróleo e seus derivados) de hidrocarbonetos biogênicos (gerados de processos biológicos de organismos vivos ou nos estágios iniciais da diagênese de sedimentos marinhos recentes) e pirogênicos (gerados da combustão incompleta de combustíveis fósseis, madeira, lixo e outras substâncias) (PETERS et al, 2005). A correlação entre as diversas fontes possíveis deve ser realizada por meio de técnicas de levantamento da “impressão digital química” do óleo derramado e sua comparação com fontes suspeitas.

Hidrocarbonetos presentes em amostras ambientais ao redor do mundo são decorrentes principalmente do uso do petróleo como uma das mais importantes fontes de energia do planeta, cuja utilização acarreta a presença de hidrocarbonetos petrogênicos e pirogênicos. Entretanto, há muitos mecanismos diferentes pelos quais hidrocarbonetos podem ser introduzidos no meio ambiente, além dos derramamentos de óleo (MENICONI et al, 2002). Fontes naturais incluem compostos produzidos por algas, vegetais superiores, plâncton e exudações naturais de óleo (PHILP, 1985; KENNICUTT II et al, 1994; KENNICUTT II, 1995 apud MENICONI et al, 2002). Fontes antropogênicas incluem esgotos domésticos e industriais, queima de madeira e biomassa, combustão incompleta de combustíveis fósseis e descargas urbanas (SIMONEIT, 1998; LIPATOU e ALBAIGÉS, 1994 apud MENICONI et al, 2002).

As áreas estuarinas servem como receptores finais de toda a matéria orgânica derivada de terra, carregada por rios e pela atmosfera, seja ela natural ou antropogênica (GAGOSIAN e PELTZER, 1986; BOULOUBASSI e SALIOT, 1993 apud MEDEIROS et al, 2005).

2.2.1 – Fontes naturais

Fontes naturais de introdução de hidrocarbonetos no meio ambiente sempre estiveram presentes. Hidrocarbonetos constituem-se de compostos orgânicos minoritários mas universais em qualquer ambiente natural. No mar, são encontrados em produtos de decomposição de plantas e animais, na coluna d’água e sedimentos.

Todos os organismos vivos possuem membranas lipídicas que são interfaces entre os ambientes intra e extracelular. Tais membranas possuem várias funções, mas primariamente regulam a passagem de água e solutos para dentro e para fora das células e de suas organelas internas, caso dos organismos eucariontes (PETERS et al, 2005). Os principais constituintes das membranas lipídicas em eubactérias e organismos eucariontes são os glicolipídios e os fosfolipídios, que são compostos de ácidos graxos conectados a uma extremidade polar. As cadeias de ácidos graxos possuem tipicamente de doze a vinte e quatro átomos de carbono. Ácidos n-alcanóicos de cadeia longa, tais como C₂₄, C₂₆ e C₂₈, são os maiores constituintes de ceras epicuticulares de plantas terrestres (RIELEY et al, 1991 apud PETERS et al, 2005). Ácidos n-alcanóicos de cadeia mais curta, tais como C₁₂, C₁₄ e C₁₆, são produzidos por todas as plantas, porém dominam os lipídios nas algas (CRANWELL, 1987 apud PETERS et al, 2005). Com a morte desses organismos, sua decomposição gera diversas substâncias, incluindo hidrocarbonetos, que serão possivelmente incorporadas a amostras ambientais.

As exsudações naturais de óleo também contribuem para a presença de hidrocarbonetos no meio ambiente, constituindo-se de contribuição natural de origem petrogênica que parece ser importante em algumas áreas do planeta (PETERS et al, 2005; WANG e FINGAS, 2003). O óleo cru que escapa naturalmente de reservatórios em subsuperfície no ambiente marinho estabelece um nível de contaminação de fundo que deve ser medido a fim de diferenciá-la da contribuição das atividades humanas ou antropogênicas, tais como derrames de óleo e despejo de esgotos. Tal fenômeno, diferentemente dos derrames de óleo, constitui-se de uma contribuição de magnitude incerta ao redor do mundo. As estimativas globais sugerem que cerca de 40 a 50% do óleo cru que chega atualmente aos oceanos é decorrente de exsudações naturais de óleo, enquanto o restante decorre de atividades envolvendo a extração, transporte, refino, armazenagem e utilização de petróleo e seus derivados (KVENVOLDEN e COOPER 2003). Segundo estes autores, as melhores estimativas atuais sugerem que o meio ambiente marinho recebe cerca de 600.000 toneladas métricas de óleo por ano, admitindo porém que essa estimativa é incerta, podendo variar de 200.000 a 2.000.000 de toneladas métricas anuais. O óleo cru liberado por meio das exsudações naturais constitui a maior fonte isolada de HPAs para o mar; entretanto, estas exsudações ocorrem mais freqüentemente em zonas específicas de produção de petróleo e suas taxas de liberação são relativamente baixas e crônicas (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2003). As exsudações naturais constituem-se em importante ferramenta na exploração de petróleo, pois a presença dessas manifestações naturais no meio ambiente garante a efetiva presença de rochas geradoras de petróleo na região em estudo. O uso de técnicas de prospecção de superfície na busca de óleo e gás é uma prática antiga na indústria

do petróleo: Numerosos campos gigantes de petróleo foram descobertos a partir de expressões superficiais da presença de hidrocarbonetos, como em Athabasca no Canadá e nas províncias de Tampico no México e Maracaibo na Venezuela (WENGER e ISAKSEN, 2002). No Brasil, MIRANDA et al (1998) localizaram algumas esxudações naturais de óleo no mar, na região da foz do Rio Amazonas, por meio da utilização de imagens de satélite (KVENVOLDEN e COOPER, 2002; SOUZA FILHO et al, 2005).

2.2.2 – Fontes antropogênicas

Fontes antropogênicas são aquelas cuja introdução de poluentes no meio ambiente decorre da atividade humana. Nesta classificação inclui-se uma infinidade de fontes, como a descarga de esgoto doméstico e de efluentes industriais, queima de combustíveis fósseis, descargas acidentais ou intencionais de petróleo e seus derivados, entre outras. Dentre os contaminantes mais freqüentemente encontrados no esgoto estão os hidrocarbonetos aromáticos, compostos organoclorados, aminas, nitrosaminas, fenóis, ésteres, ftalatos, etc. (MOREDA et al, 1998). Como os hidrocarbonetos são encontrados no meio ambiente como misturas complexas derivadas de múltiplas fontes, a discriminação confiável entre a origem, natural ou antropogênica, bem como, dentre as fontes antropogênicas, as petrogênicas, pirogênicas e oriundas do lançamento de esgotos, requer o uso de marcadores geoquímicos ou moleculares, também chamados biomarcadores (MEDEIROS et al, 2005).

A poluição do ambiente marinho por petróleo, seus derivados ou efluentes industriais decorrentes de sua extração ou beneficiamento requer um maior detalhamento, tal a importância que essa indústria atingiu em nossa sociedade nos dias atuais e será discutida no item a seguir.

2.3 – Poluição do mar por óleo

O dano causado por um incidente de derramamento de óleo no mar depende de diversos fatores, como o clima, o tipo e quantidade do produto derramado, se o produto atinge a costa e áreas ambientalmente sensíveis, se a região impactada já havia sofrido com episódios anteriores e, até mesmo se a fonte de poluição permanece em condições de prover nova liberação de poluentes, como é o caso de navios-tanque que após o seu naufrágio ainda permanecem com parte da carga de óleo armazenada em seus tanques.

Grandes acidentes envolvendo o derramamento de óleo no mar, apesar do risco inerente às atividades da indústria petrolífera, não são comuns. O acidente ocorrido em Prince William Sound (Alaska) em 1989, quando o navio petroleiro Exxon Valdez encalhou com cerca de 258.000 galões de petróleo bruto, causou um impacto agudo em cerca de 800 km de praias, com prejuízos à vida marinha e à pesca comercial (PETERS et al, 2005). Mais recentemente, no ano 2002, o petroleiro Prestige partiu-se em dois após uma tempestade em alto-mar, em acidente que poluiu diversas praias na Espanha, também causando impacto significativo ao meio ambiente. O Prestige, apesar de várias tentativas de selamento de seus tanques realizadas em 2003, ainda permanece liberando sua carga remanescente, numa taxa estimada em poucas toneladas por dia (MICHEL et al, 2005).



Fig. 2.1 – Ave coberta de óleo numa praia da Espanha após o naufrágio, e o conseqüente derramamento de óleo, do navio petroleiro Prestige, ocorrido em 2002 (<http://www.time.com/time/photoessays/oilspill/6.html>, disponível em 11/05/2006).

Alguns episódios misteriosos de contaminação por óleo, têm sido esclarecidos com a descoberta de que naufrágios antigos, com a deterioração estrutural decorrente do longo tempo desde o afundamento dessas embarcações, começaram a vaziar óleo de seus tanques. Um caso bastante interessante é o do USS *Mississinewa*, navio-tanque da Marinha norte americana que naufragou em novembro de 1944, durante a 2ª Guerra Mundial, após ser atingido por um torpedo japonês nas águas da Micronésia. O USS *Mississinewa* carregava 12.900 toneladas de combustíveis, como diesel e gasolina de aviação, quando foi atingido. Parte desses combustíveis permaneceu armazenada em seus tanques após o seu afundamento

ocasionando em 2001, cerca de sessenta anos após o trágico episódio, a observação de poluição marinha decorrente da liberação de parte do combustível que permanecera armazenado, originando manchas de óleo na superfície (MICHEL et al, 2005). Um outro caso interessante foi o do navio cargueiro *Jacob Luckenbach*, que naufragou em águas americanas no ano de 1953 e cuja carga de óleo combustível começou a vazar após alguns anos, afetando milhares de aves que vinham aparecendo sujas de óleo nas praias da região próxima à Baía de São Francisco, sem que se conseguisse apontar autores dos derramamentos que vitimaram as aves. Neste caso, cuja fonte foi identificada no ano 2002, o navio *Jacob Luckenbach* foi identificado como responsável por inúmeros episódios de derramamento de óleo sem identificação, ocorridos desde o ano de 1992 (MICHEL, et al, 2005). MICHEL et al (2005) desenvolveram uma base de dados internacional de navios naufragados potencialmente poluentes, incorporando informações de diversas fontes. A base de dados desenvolvida conta com 8569 naufrágios cadastrados, dos quais 1583 são navios-tanque, petroleiros ou barcaças que carregavam óleo, cujos naufrágios ocorreram, em sua maioria, durante as hostilidades da 2ª Guerra Mundial (1939-1945), num total de 69% dos incidentes envolvendo essas embarcações.



Fig. 2.2 – Vazamento de óleo através de rachadura no casco soçobrado do navio tanque da marinha norte-americana USS *Mississinewa*, observado em setembro de 2001 (MICHEL et al, 2005).

No Brasil, acontecimentos recentes incluem a liberação de petróleo bruto e óleo combustível em terra e ecossistemas costeiros, relacionados aos incidentes ocorridos na Baía da Guanabara (Rio de Janeiro), nos rios Barigui e Iguassú (Paraná) e no canal de São

Sebastião (São Paulo), que resultaram em danos aos ecossistemas atingidos. Na Baía da Guanabara foram liberados cerca de 1300 m³ de óleo MF-380 como consequência do rompimento de um oleoduto em refinaria da Petrobrás. O episódio ocorrido no Paraná consistiu da liberação de 4.000 m³ de petróleo bruto (41° API), também pelo rompimento de um oleoduto da Petrobrás. O derrame ocorrido no canal de São Sebastião consistiu da liberação de cerca de 86 m³ de petróleo bruto devido à colisão de um navio petroleiro com o cais do terminal da Petrobrás (MENICONI et al, 2002). Além desses três episódios citados por MENICONI et al (2002), o naufrágio da plataforma de petróleo P-36, da Petrobrás – ocorrido em março de 2001 – também ocasionou derramamento de óleo, só que diferentemente dos outros episódios relatados, como a plataforma encontrava-se em alto-mar e também pela ação de resposta da empresa, não foram observados danos aparentes a áreas ambientalmente sensíveis ou de intensa utilização humana.

A maior parte do petróleo brasileiro é extraída de plataformas de produção instaladas no mar, em sua maioria, na Bacia de Campos. Além disso, parte do petróleo utilizado no país é transportada por via marítima, principalmente para o abastecimento de refinarias localizadas em áreas distantes das zonas produtoras de petróleo, as quais recebem óleos nacionais e/ou importados, para comporem “blends” (misturas de óleos brutos) adequados aos seus processos de refino. Conclui-se que as rotas de navegação e os terminais de carga e descarga de óleo são os ambientes de maior risco para a introdução aguda de poluentes advindos da indústria do petróleo, decorrentes do transporte de óleo bruto, combustíveis e lubrificantes. Outras vias de introdução não tão aparentes, mas também danosas, consistem de operações de lavagem de tanques de embarcações e da descarga de água de lastro contaminada por óleo, dentre outras operações irregulares, já que se tratam de episódios bastante frequentes em que quantidades relativamente pequenas de óleo são descartadas de forma inadequada e acabam por poluir o meio ambiente de forma crônica.

2.3.1 – Importância da caracterização de derramamentos de óleo no mar

A caracterização de derrames de óleo no mar é importante por permitir a identificação de autores nos casos que envolvem definição de responsabilidades e aplicação de multas, de forma a constituir-se em uma ferramenta capaz de apontar de forma inequívoca o autor de um determinado episódio de poluição por óleo. A caracterização química é parte das ferramentas a serem utilizadas, constituindo uma, dentre várias possíveis ferramentas de investigação, que devem incluir, por exemplo, um controle adequado do tráfego aquaviário na região de interesse. A Petrobrás, na década de 1980 já se preocupava com a ocorrência de derrames de

óleo, tendo identificado as fontes de vários derrames em áreas costeiras por meio de análises geoquímicas. Em 1989, a fonte de um grande derrame de óleo ocorrido nas praias do município de Cabo Frio, Estado do Rio de Janeiro, foi elucidada utilizando tais técnicas. Análises por CG-DIC, CG-EM e razão isotópica do Carbono permitiram associar o óleo encontrado a um vazamento ocorrido em uma de suas plataformas de produção (MELLO et al, 1990).

A caracterização do produto derramado permite ainda determinar a técnica de remediação mais efetiva para minimizar os danos causados ao meio ambiente. Além disso, técnicas analíticas são essenciais para o acompanhamento da evolução de uma zona impactada ao longo do tempo após um episódio de contaminação por óleo. No caso do acidente que ocasionou o derrame de óleo do petroleiro Exxon Valdez, em 1989, a avaliação da área impactada começou quase que imediatamente após o derramamento do óleo e continua até hoje (PETERS et al, 2005).

2.3.2 – Legislação aplicável à poluição do mar por óleo

O tráfego marítimo é uma importante atividade pela qual se realiza o comércio entre as nações. Segundo a Organização Marítima Internacional, IMO, constitui-se possivelmente na mais internacional e numa das mais perigosas atividades industriais ao redor do mundo.

A legislação internacional acerca do tráfego marítimo é regulamentada pela Organização das Nações Unidas, ONU. As agências subordinadas à ONU regulamentam, por meio de Convenções, Resoluções e Códigos, que devem ser ratificados por um número mínimo de países, o relacionamento entre as nações. Tais normas passam a ter status de legislação internacional, obrigando os países signatários, a partir do momento em que ratificam tais convenções e acordos, a assumirem compulsoriamente em suas leis e regulamentos o cumprimento dos mesmos. No caso específico do tráfego marítimo, os países não-signatários desses acordos estão sujeitos a sanções, como o banimento de suas embarcações do tráfego internacional, motivo pelo qual os principais dispositivos da legislação são ratificados por quase toda a comunidade marítima.

A IMO é responsável pela elaboração da legislação internacional no que tange à segurança da navegação e às medidas destinadas a prevenir a poluição do meio ambiente por navios. Dentre as principais convenções da IMO encontram-se as seguintes, todas ratificadas pelo Brasil:

- CLC/69, “*International Convention on Civil Liability for Oil Pollution Damage*”, 1969. Foi adotada para assegurar que a compensação adequada esteja disponível a pessoas

prejudicadas por conta de episódios de poluição por óleo. A convenção estabelece que a responsabilidade civil por danos causados ao meio ambiente, pela ação do poluente derramado, é do proprietário da embarcação.

- MARPOL 73/78, “*International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as modified by the Protocol of 1978 relating thereto*”, 1973/1978. Estabelece normas para evitar a poluição dos mares e costas através da eliminação completa da poluição intencional do ambiente marinho por óleo e outras substâncias nocivas e do estabelecimento de normas para minimizar os desfechos acidentais dessas substâncias; e

- OPRC/90, “*International Convention on Oil Pollution Preparedness, Response and Co-operation*”, 1990. Estabelece medidas para lidar com incidentes de poluição, por meio do estabelecimento de planos de emergência para lidar com episódios de poluição por óleo, a serem aplicados tanto a navios quanto a plataformas de petróleo “off-shore”. De acordo com a OPRC, navios são obrigados a informar incidentes de poluição às autoridades costeiras.

No Brasil, a Lei Federal nº 9966/2000 dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional. Esta lei estabelece os princípios básicos a serem obedecidos na movimentação de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em portos organizados, instalações portuárias, plataformas e navios em águas sob jurisdição nacional, com base no disposto nas convenções CLC/69, MARPOL 73/78 e OPRC/90. A lei nº 9966 estabelece, em seu Artigo 26 que a inobservância dos preceitos dispostos nos artigos 16, 17 e 19, que tratam da descarga de óleo, substâncias nocivas ou perigosas e lixo em águas sob jurisdição nacional será punida na forma da Lei Federal nº 9605/98, sendo passível de enquadramento como crime ambiental. A lei nº 9966 estabelece ainda, em seu Artigo 27, que são responsáveis pelo seu cumprimento a autoridade marítima (Comandante da Marinha), os órgãos federal, estaduais e municipais de meio ambiente, além do órgão regulador da indústria de petróleo, no que tange a irregularidades encontradas durante a fiscalização de navios, plataformas e suas instalações de apoio, quando atinentes à indústria do petróleo. É de responsabilidade da autoridade marítima, por intermédio de suas organizações competentes, a fiscalização de navios, plataformas e suas instalações de apoio e o levantamento de dados e informações que permitam apurar responsabilidades sobre os incidentes que tenham provocado danos ambientais em sua área de jurisdição. O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução nº 265/2000, determinou o estabelecimento de providências preventivas para o controle da poluição decorrente das atividades petrolíferas em todo o território nacional. No ano seguinte, por meio da Resolução CONAMA 293/2001, foi

estabelecido o conteúdo mínimo dos Planos de Emergência Individuais (PEI) a serem implementados em portos organizados, instalações portuárias ou terminais, dutos, plataformas e suas respectivas instalações de apoio a fim de possibilitar o rápido atendimento a incidentes de poluição por óleo, minimizando assim os efeitos deletérios de tais episódios.

2.4 – Origem do petróleo

O petróleo resulta de uma série de transformações biológicas, físicas e químicas sofridas pela matéria orgânica. Essa matéria orgânica oriunda de organismos vivos, os biolipídios, quando submetida a calor e soterramento, pode sofrer decomposição ao longo do tempo geológico e por fim originar diversos tipos de petróleo:

- A diagênese, considerada etapa inicial de decomposição, é associada a condições de baixas temperatura e pressão. O principal agente de modificação é a atividade microbiana. Na diagênese os biopolímeros, lipídios, proteínas e carboidratos que compõem a matéria orgânica são decompostos dando origem a um material polimérico insolúvel em solventes orgânicos, chamado querogênio. Nesta fase, os biolipídios são transformados em geolipídios.

- A catagênese ocorre com o soterramento progressivo do sedimento, a uma profundidade que pode alcançar vários quilômetros (TISSOT e WELTE, 1984). Neste estágio, pressão e temperatura atuam sobre a matéria orgânica. Ocorrem epimerizações, craqueamento e aromatização dos compostos orgânicos. A catagênese é a fase em que ocorre a maior geração de petróleo, como consequência da estrutura do querogênio tentar atingir o equilíbrio termodinâmico, conforme a pressão e a temperatura aumentam (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

- O estágio final da evolução dos geolipídios é denominado metagênese. Nesta etapa não há mais formação de petróleo, com tendência à formação de metano pela destruição térmica da matéria orgânica remanescente e, atingidas muito altas temperatura e pressão, de grafite.

2.5 – Composição química do petróleo

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos constituída predominantemente de hidrocarbonetos, isto é, substâncias compostas somente por átomos de carbono e hidrogênio, podendo ser encontrado na natureza nas formas sólida, líquida e gasosa (PETERS et al, 2005; KILLOPS e KILLOPS, 2005). É constituído de milhares de compostos diferentes, muitos deles com distintas propriedades e características (WANG e FINGAS, 2003). Também

presentes entre os hidrocarbonetos encontram-se quantidades relativamente pequenas de biomarcadores, substâncias normalmente de origem lipídica que, no processo de formação do petróleo, mantiveram o esqueleto básico de suas moléculas preservado de forma reconhecível, podendo ser inequivocamente ligados aos seus compostos precursores, os biolipídios presentes nos organismos vivos que lhes deram origem (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Além de hidrocarbonetos, o petróleo contém outros compostos, com esqueleto básico de hidrocarbonetos, mas que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre, os quais constituem as classes de resinas e asfaltenos (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Ainda podem ser encontrados metais como o níquel e o vanádio, entre outros. Tais compostos podem ser agrupados em função dessas características, resultando em quatro classes principais: alifáticos, aromáticos, resinas e asfaltenos. Os compostos saturados são predominantes na maioria dos óleos e são os mais susceptíveis à decomposição no meio ambiente.

2.5.1 – Hidrocarbonetos alifáticos

No petróleo os hidrocarbonetos alifáticos, também conhecidos como saturados ou parafinas, compreendem basicamente os alcanos acíclicos, normais ou ramificados, e os cicloalcanos, também chamados de naftenos (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

2.5.1.1 – Alcanos normais

Consistem de hidrocarbonetos de cadeia aberta e sem ramificações, que apresentam somente ligações simples entre seus átomos, como pode ser observado na figura 2.3.

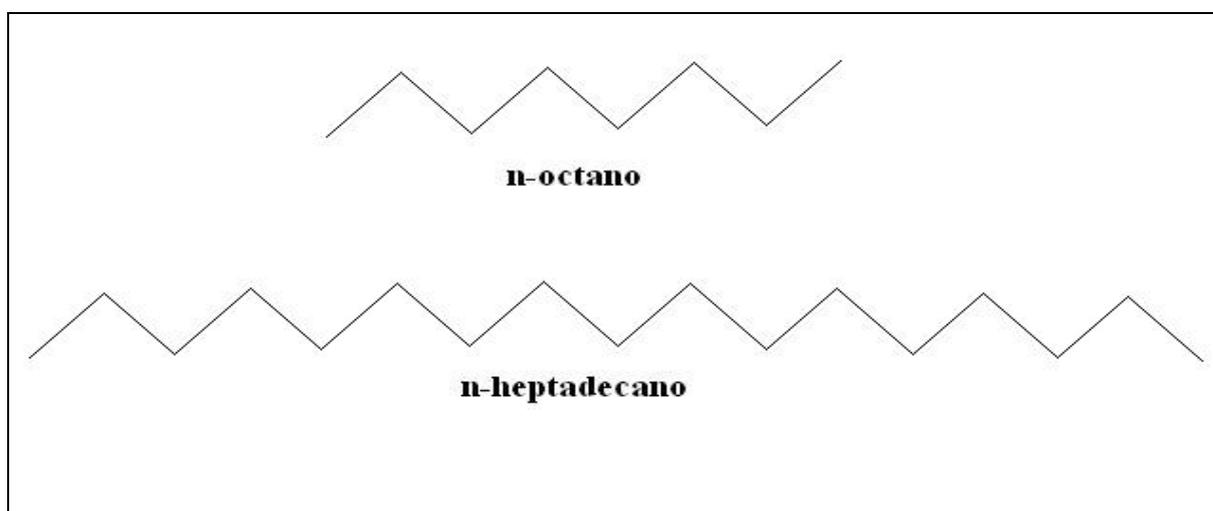


Fig. 2.3 – Algumas estruturas de n-alcanos.

Têm como fórmula geral C_nH_{2n+2} e constituem os principais hidrocarbonetos identificados nas análises de CG-DIC. Todos os componentes da série homóloga de alcanos normais contendo de 1 a 40 átomos de carbono (C_1 a C_{40}) podem ser identificados no petróleo por CG-DIC.

2.5.1.2 – Alcanos ramificados

Consistem de hidrocarbonetos de cadeia aberta e com ramificações, que apresentam somente ligações simples entre seus átomos, como pode ser observado na figura 2.4. Têm como fórmula geral C_nH_{2n+2} . Entre os alcanos ramificados, são usualmente encontrados em petróleos os isoalcanos (2-metil alcanos) e os anteisoalcanos (3-metil alcanos) (KILLOPS e KILLOPS, 2005). A maior concentração individual de alcanos ramificados no petróleo é encontrada na forma de 2-metil ou 3-metil hexanos e/ou heptanos, os quais podem chegar a 1% no óleo cru (TISSOT e WELTE, 1984; HUNT, 1995).

Dentre os alcanos ramificados são encontrados ainda os isoprenóides ou terpenóides, substâncias compostas de subunidades do isopreno (ou metil butadieno). Os isoprenóides são divididos em famílias com base no número aproximado de subunidades do isopreno que eles contêm, conforme disposto pela regra do isopreno. Com base no fato de que todos os organismos vivos, desde bactérias até o ser humano requerem isoprenóides, estabelece-se a regra de que a biossíntese de diversos compostos ramificados constituintes da matéria orgânica ocorre por polimerização de subunidades funcionalizadas do C_5 isopreno. Assim, monoterpanos possuem duas unidades de isopreno, diterpanos possuem quatro e triterpanos possuem seis unidades de isopreno, por exemplo (PETERS et al, 2005), geralmente ligados pela junção cabeça-cauda. Os isoprenóides não se apresentam, contudo, necessariamente na forma exata estabelecida pela regra do isopreno, podendo-se encontrar inúmeros exemplos de isoprenóides derivados de uma determinada família com diferentes quantidades de átomos de carbono, em função do ambiente de deposição da matéria orgânica e do grau de maturação térmica do óleo gerado. Assim, estruturas degradadas, alteradas ou homólogas podem ainda ser enquadradas em suas respectivas famílias dos isoprenóides. Os isoprenóides mais abundantes no petróleo são o Pristano (2,6,10,14 tetrametil pentadecano – C_{19}) e o Fitano (2,6,10,14 tetrametil hexadecano – C_{20}), pois juntos somam mais de 55% de todos os isoprenóides acíclicos (TISSOT e WELTE, 1984; HUNT, 1995). O Pristano, apesar de constituído de um grupo metileno a menos que o Fitano, é ainda classificado como diterpano (família dos isoprenóides acíclicos constituídos de quatro unidades de isopreno). Tanto o Pristano quanto o Fitano fazem parte de uma classe especial de compostos (a ser discutida

posteriormente), chamada de biomarcadores de petróleo, porque são originados a partir da decomposição das clorofilas. Durante a diagênese e catagênese, processos de maturação da matéria orgânica sedimentar que irão originar o petróleo, as clorofilas são convertidas em vários produtos, aí incluídos o Pristano, Fitano e as porfirinas (BIDIGARE et al, 1990; KEELY et al, 1990 apud PETERS et al, 2005).

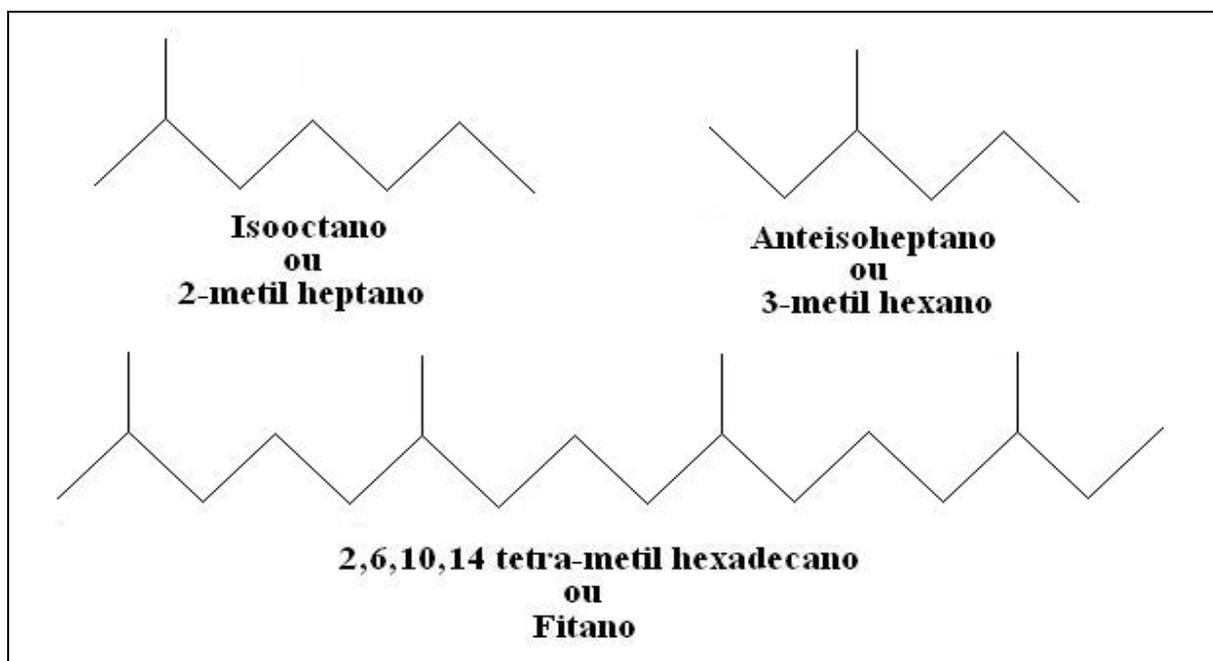


Fig. 2.4 – Algumas estruturas de alcanos ramificados.

2.5.1.3 – Alcanos cíclicos

Também chamados de hidrocarbonetos naftênicos e cicloalcanos, consistem de hidrocarbonetos saturados de cadeia fechada ou cíclica, conforme apresentado na figura 2.5. Compostos como ciclopentano, ciclohexano e seus derivados metilados de baixo peso molecular, que contém menos de 10 átomos de carbono, são importantes constituintes do petróleo, sendo o metilciclohexano o mais abundante, podendo atingir até 2,4% do teor de alguns óleos (TISSOT e WELTE, 1984). Cicloalcanos com mais de um sistema cíclico, como os alquilperhidronaftalenos estão geralmente presentes, porém sua abundância tende a decrescer conforme o número de anéis aumenta (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Cicloalcanos de médio a elevado peso molecular (C_{10} a C_{35}) são constituídos de um a seis ciclos, contendo entre cinco e seis átomos de carbono por ciclo. Neste grupo de cicloalcanos encontram-se os esteranos e os hopanos, duas importantes famílias de compostos do ponto de vista geoquímico, pois se constituem de marcadores biológicos de esteróis,

oriundos de organismos eucarióticos – como animais e vegetais superiores, e de hopanóis, oriundos de organismos procarióticos – como eubactérias (PETERS et al, 2005).

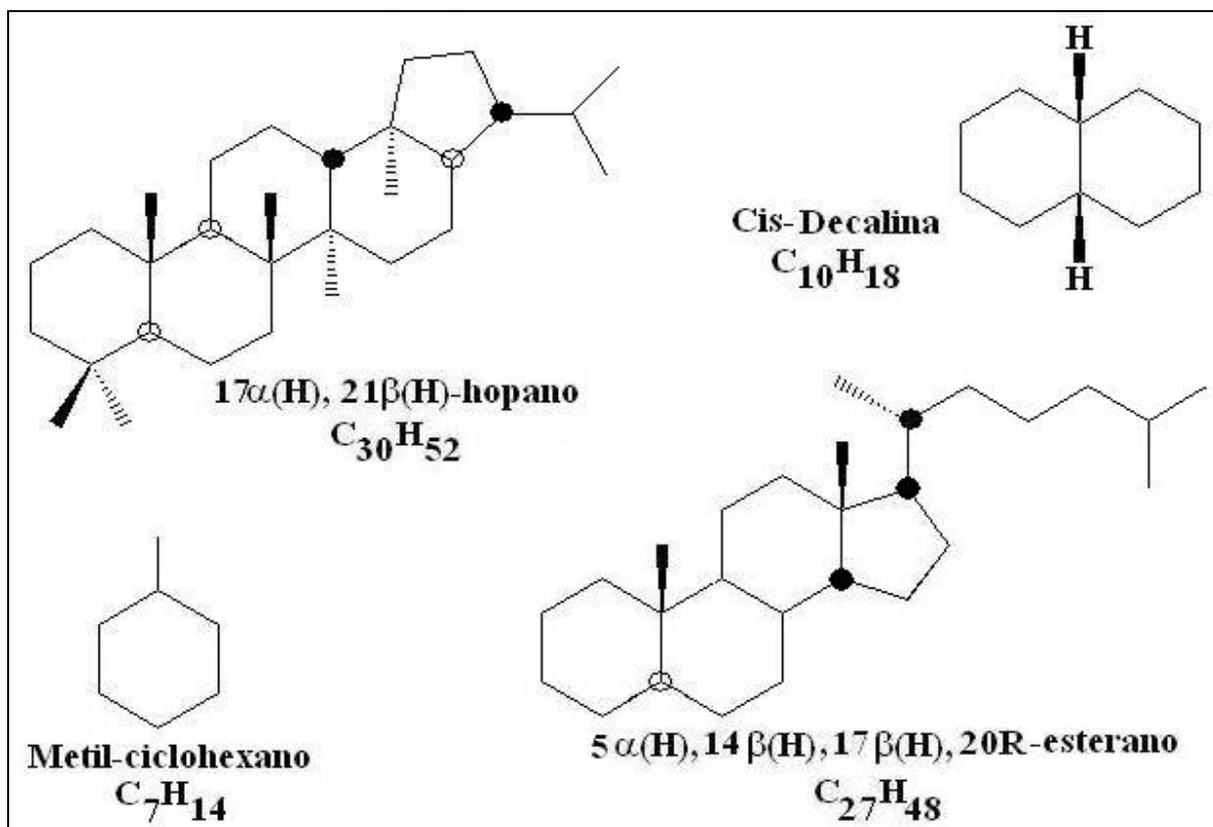


Fig. 2.5 – Alguns alcanos cíclicos presentes em petróleo, com indicação de estereoquímicas comuns em hopanos e esteranos.

2.5.2 – Hidrocarbonetos aromáticos

São constituídos por hidrocarbonetos que possuem pelo menos um anel benzênico em sua molécula, conforme apresentado na figura 2.6. Os hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular presentes no petróleo, como o benzeno, tolueno (metil-benzeno), etil benzeno e os isômeros orto, meta e para do xileno (dimetil-benzeno) são parcialmente solúveis em água e bastante voláteis à temperatura ambiente. Tais compostos monoaromáticos são normalmente denominados BTEX. Compostos com dois ou mais anéis benzênicos condensados, conhecidos por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos ou HPAs são também encontrados no petróleo. Nestes, o número de anéis benzênicos varia, como no naftaleno (dois), fenantreno e antraceno (três), pireno, benzo[a]antraceno e criseno (quatro). Os derivados alquilados dos HPAs são mais abundantes no petróleo do que seus homólogos não-substituídos (TISSOT e WELTE, 1984; HUNT, 1995). Muitos HPAs têm propriedades

tóxicas (GOLDMAN et al, 2001; MASTRANGELA et al, 1997 apud SAMANTA, et al, 2002). Alguns, como o benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e criseno são mutagênicos e carcinogênicos (IARC, 1987; JACOB, 1996 apud FERREIRA, 2001). Esses efeitos danosos à saúde humana têm motivado agências regulatórias ao redor do mundo, tais como a U.S. EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América, a restringirem a liberação de HPAs no meio ambiente, sobretudo para 16 HPAs, considerados prioritários (LIU et al, 2001), cuja determinação pode ser feita por meio da técnica de CG-EM, utilizando-se o método EPA 8270, aplicado a compostos orgânicos semi-voláteis em extratos obtidos de matrizes como solos, material particulado e amostras de água (U.S. EPA, 1998). Os HPAs em petróleos são dominados quase exclusivamente por seus homólogos alquilados, com alquilação variando de C₁ a C₄, particularmente derivados do naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno, fluoreno e criseno, os quais não são medidos pelos métodos EPA padronizados (WANG e FINGAS, 2003).

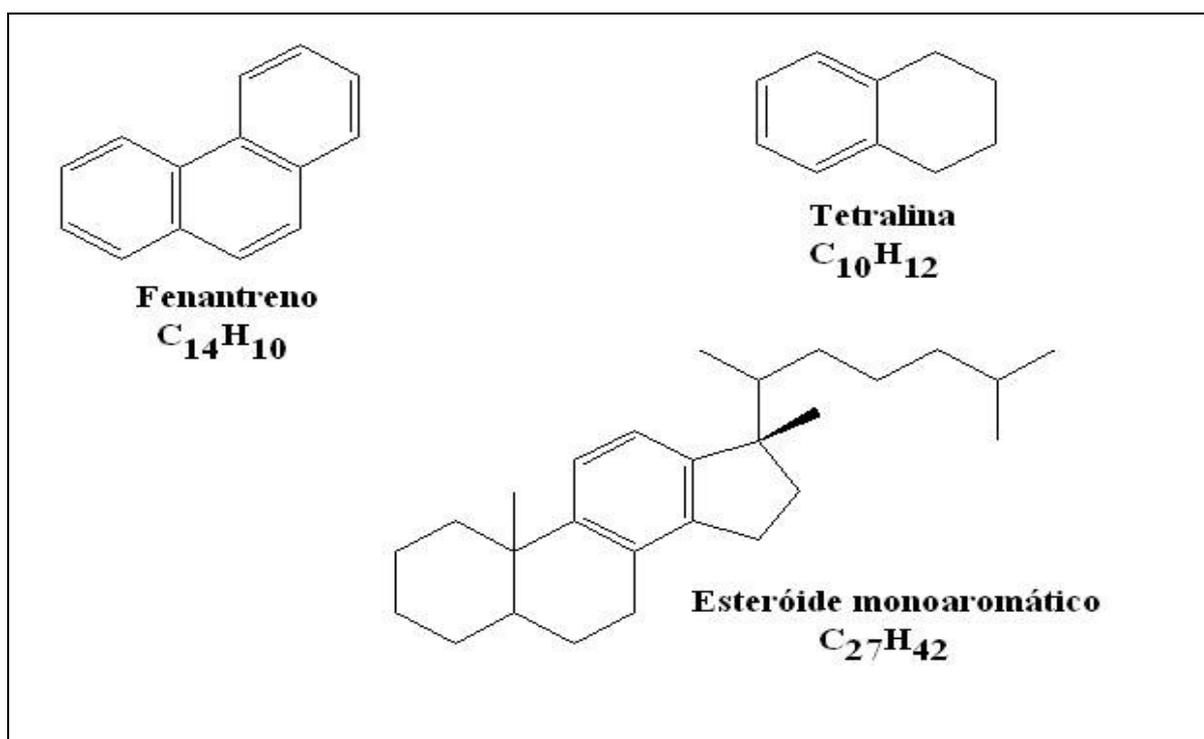


Fig. 2.6 – Algumas estruturas de hidrocarbonetos aromáticos.

A distribuição de HPAs é a ferramenta mais útil para distinguir hidrocarbonetos pirogênicos de petrogênicos. Em geral HPAs pirogênicos são caracterizados pelo domínio de compostos não substituídos sobre seus homólogos alquilados e também por possuírem predomínio de HPAs de alta massa molecular (entre 4 e 6 anéis) sobre HPAs de baixa massa molecular (entre 2 e 3 anéis) (WANG e FINGAS, 2003).

Uma outra classe de hidrocarbonetos aromáticos, constituída de compostos de médio a elevado peso molecular, também pode ser encontrada. Tais compostos são classificados como hidrocarbonetos naftenoaromáticos, por constituírem-se de uma combinação de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos. Exemplo desta classe são os esteróides mono e triaromáticos.

2.5.3 – Compostos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio

Os compostos do petróleo cujo esqueleto básico é o de um hidrocarboneto, mas que contêm heteroátomos como o nitrogênio, enxofre e oxigênio constituem a fração dos não-hidrocarbonetos. A figura 2.7 apresenta algumas estruturas de compostos que contêm nitrogênio, oxigênio e enxofre.

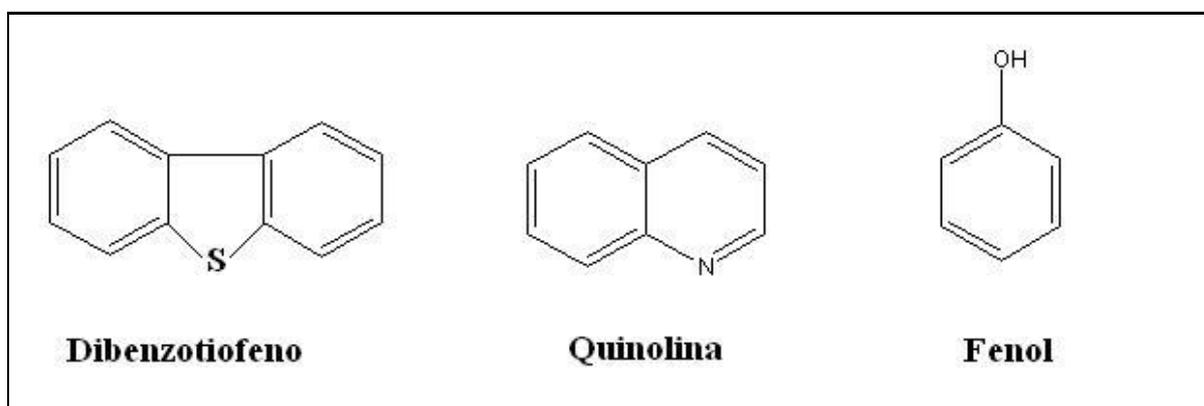


Fig. 2.7 – Algumas estruturas de compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre.

São normalmente os constituintes da fração mais polar e pesada do petróleo, a das resinas e asfaltenos, podendo também se apresentar sob a forma de compostos de baixo a médio peso molecular, como por exemplo tióis, tiofenos, piridinas e fenóis (TISSOT e WELTE, 1984; HUNT, 1995). Esses heteroátomos, por serem eletronegativos, conferem elevada polaridade às moléculas. As resinas e os asfaltenos são constituídos sobre estruturas básicas de compostos policíclicos aromáticos ou naftenoaromáticos. As resinas são também constituídas de piridinas, quinolinas, carbazóis e amidas. Os asfaltenos são constituídos também de fenóis, ácidos graxos, cetonas, ésteres e porfirinas. A principal diferença entre esses dois grupos baseia-se na solubilidade em n-hexano. As resinas são solúveis enquanto os asfaltenos são insolúveis e precipitam em presença de n-hexano. Ambos os grupos são solúveis em benzeno e clorofórmio. Por possuírem propriedades semelhantes, as resinas e

asfaltenos freqüentemente ocorrem associadas, formando partículas coloidais (TISSOT e WELTE, 1984; HUNT, 1995).

2.5.4 – Compostos organometálicos

O petróleo contém metais, particularmente níquel e vanádio, geralmente presentes em baixas concentrações (traços) e principalmente associados aos compostos polares (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Outros metais, como ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, manganês e cromo também podem ser encontrados no petróleo, mas em concentrações muito mais baixas (TISSOT e WELTE, 1984). Durante a diagênese e catagênese da matéria orgânica, a clorofila é decomposta, dando origem à diversas substâncias, entre elas as porfirinas, cujo núcleo tetrapirrólico contém níquel (sob a forma Ni^{2+}) ou vanádio (sob a forma VO^{2+}), conforme representado na figura 2.8.

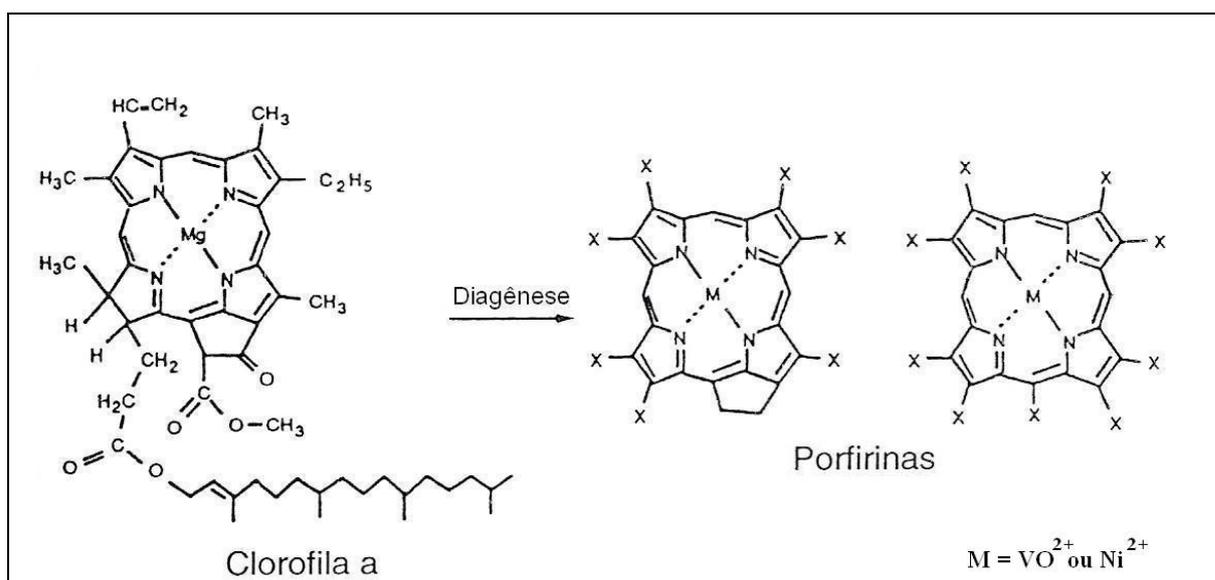


Fig. 2.8 – Esquema de conversão geológica da molécula da clorofila a porfirinas.

2.6 – Biomarcadores de petróleo

Também conhecidos como fósseis geoquímicos, são compostos orgânicos complexos presentes no petróleo e originados a partir da degradação de substâncias presentes em organismos outrora vivos. São encontrados em materiais geológicos sedimentares (petróleos, rochas, carvões, etc) e apresentam estruturas que sofreram pouca, ou mesmo nenhuma, alteração em relação às substâncias orgânicas que lhes deram origem (EGLINTON et al, 1964; EGLINTON e CALVIN, 1967 apud PETERS et al, 2005).

Biomarcadores de petróleo são úteis porque suas estruturas complexas revelam mais informação sobre as suas origens do que outros compostos de ocorrência menos específica, visto que guardam relação estrutural e permitem correlações com substâncias orgânicas presentes nos organismos vivos (PETERS et al, 2005). Os biomarcadores são um poderoso componente na exploração de petróleo. Combinada com outras ferramentas de exploração, a geoquímica de biomarcadores reduz significativamente o risco associado com a exploração de petróleo. Os biomarcadores são utilizados na caracterização da qualidade da matéria orgânica presente na rocha-geradora, das condições do ambiente deposicional e da temperatura em que um determinado tipo de petróleo foi gerado, fornecendo informações importantes para o estabelecimento de correlações do tipo óleo-óleo e óleo-rocha geradora (TISSOT e WELTE, 1984; PETERS et al, 2005). Correlações são comparações geoquímicas entre óleos, produtos refinados e/ou extratos de rochas-geradoras para verificar se existe relação genética entre eles (PETERS e MOLDOWAN, 1993; WAPLES e CURIALE, 1999 apud PETERS et al, 2005). Tais correlações entre óleos e rochas geradoras podem fornecer informações importantes sobre a origem e possíveis rotas de migração de óleos, maturidade térmica e biodegradação permitindo, portanto, avaliar a distribuição e produtividade dos petróleos em bacias (PETERS et al, 2005).

Além de sua importância em estudos de exploração de petróleo, a resistência dos biomarcadores à decomposição, constitui-se em uma importante ferramenta em estudos ambientais, relacionada à identificação de responsabilidade legal por derrames de petróleo e seus derivados no meio ambiente, por meio da identificação do perfil dos biomarcadores presentes no óleo derramado e avaliação da sua similaridade com o óleo proveniente da suposta fonte poluidora (PETERS et al, 2005; WANG et al, 2004; WANG et al, 2001; WANG et al, 1999).

Os lipídios são a principal fonte de muitos compostos do petróleo, incluindo os biomarcadores. SMITH (1968) apud PETERS et al (2005) atribuiu a abundância de alcanos normais em muitos petróleos como sendo decorrente da contribuição de lipídios oriundos de organismos vivos, incluindo n-alcanos e ácidos graxos. Da mesma forma, altas concentrações de iso e anteiso-alcanos (2-metil e 3-metil alcanos, respectivamente) em óleos crus parecem ser decorrentes de origem biológica (PETERS et al, 2005).

Os compostos biomarcadores são divididos em famílias, em função do número aproximado de unidades de isopreno que os constituem. As várias famílias são compostas por estruturas acíclicas e cíclicas. Os hemiterpanos (C_5), monoterpanos (C_{10}), sesquiterpanos (C_{15}), diterpanos (C_{20}) e os sesterterpanos (C_{25}), contêm respectivamente 1, 2, 3, 4 e 5 unidades de isopreno. Hopanos e esteranos, apesar de diferirem em sua estrutura e no número

de anéis (hopanos são pentacíclicos, enquanto esteranos são tetracíclicos) são triterpanos, constituídos a partir de 6 unidades de isopreno (C_{30}). Além desses, ainda são encontrados tetraterpanos, constituídos de 8 unidades de isopreno (C_{40}) e politerpanos, estes últimos constituindo famílias com 9 ou mais unidades de isopreno (DEVON e SCOTT, 1972; SIMONEIT, 1986 apud PETERS et al, 2005).

Dentre os mais importantes biomarcadores conhecidos encontram-se os hopanos, os esteranos e os isoprenóides acíclicos. Os hopanos são produtos da decomposição sofrida pelos bacteriohopanóides ao longo do processo geológico que conduz à formação do petróleo. Esses bacteriohopanóides estão presentes na membrana celular de organismos procarióticos, sendo estes considerados precursores biológicos dos hopanos. Da mesma forma, os esteranos são oriundos da degradação dos esteróis provenientes de organismos eucarióticos na geosfera e os isoprenóides acíclicos Pristano e o Fitano são oriundos principalmente da decomposição da clorofila A (PETERS et al, 2005).

Os hopanos são triterpanos pentacíclicos compostos de três séries estereoisômeras, classificadas como $17\beta(H),21\beta(H)$, $17\beta(H),21\alpha(H)$ e $17\alpha(H),21\beta(H)$. Em hopanos, a notação α e β indica a orientação do átomo de hidrogênio ligado ao carbono assimétrico nas posições 17 e 21 da estrutura cíclica, respectivamente, estando abaixo (α) ou acima (β) do plano que contém o ciclo. Compostos da série $\beta\beta$ retêm a configuração biológica e geralmente não são encontrados no petróleo, em função de sua baixa estabilidade térmica, dando origem às demais formas epiméricas durante a diagênese e catagênese. Tanto os compostos da série $\beta\beta$ quanto os $\beta\alpha$, estes últimos também chamados moretanos, decompõem-se no ambiente sedimentar para formar a configuração mais estável, $\alpha\beta$. Hopanos da série $\alpha\alpha$ não são produtos naturais e é improvável que ocorram no petróleo (BAUER et al, 1983 apud PETERS et al, 2005). Os hopanos com menos de 30 átomos de carbono são chamados norhopanos. Os hopanos com mais de 30 átomos de carbono apresentam uma cadeia lateral estendida, com um centro assimétrico na posição 22, que resulta em dois picos para cada homólogo (22R e 22S) de cada um destes compostos nos cromatogramas de massas, sendo chamados homohopanos. A configuração biológica 22R encontrada no bacteriohopanotetrol converte-se em uma mistura final constituída de uma mistura de 22R e 22S nos $\alpha\beta$ hopanos (KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS et al, 2005).

Os esteranos são biomarcadores tetracíclicos compostos de duas séries estereoisômeras, classificadas como $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ e $5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)$ (PETERS et al, 2005). Aqueles esteranos que possuem 27 átomos de carbono são chamados colestanos, aqueles que possuem 28 átomos são chamados ergostanos e os com 29 átomos são chamados

estigmastanos. Durante a diagênese os esteróis são convertidos a esteranos mantendo a configuração tridimensional biológica $\alpha\alpha\alpha 20R$ ($5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H),20R$) de seus precursores. Conforme vão sendo atingidas maiores temperaturas, pelo progressivo soterramento, é gerada uma série adicional de esteranos, termodinamicamente mais estável, $\alpha\beta\beta$ ($5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)$). Simultaneamente ocorre uma isomerização na cadeia lateral de algumas moléculas, levando a uma mistura de epímeros: o biológico 20R e o geológico 20S, gerando ao final as séries $\alpha\alpha\alpha 20R$, $\alpha\alpha\alpha 20S$, $\alpha\beta\beta 20R$ e $\alpha\beta\beta 20S$ para os esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} (PETERS et al, 2005). Em esteranos, a notação α e β indica a posição do átomo de hidrogênio ligado ao carbono assimétrico nas posições 5, 14 e 17 da estrutura cíclica, respectivamente, estando abaixo (α) ou acima (β) do plano que contém o ciclo. São ainda gerados diasteranos, esteranos rearranjados em que foi observada a migração de metilas das posições 10 e 13 para as posições 5 e 14, cujo teor em óleos aumenta com a sua maturação térmica.

A figura 2.9 apresenta a numeração de átomos de carbono para os esteranos e triterpanos, reproduzida de KILLOPS e KILLOPS (2005) e PETERS et al (2005), a qual foi adotada neste estudo.

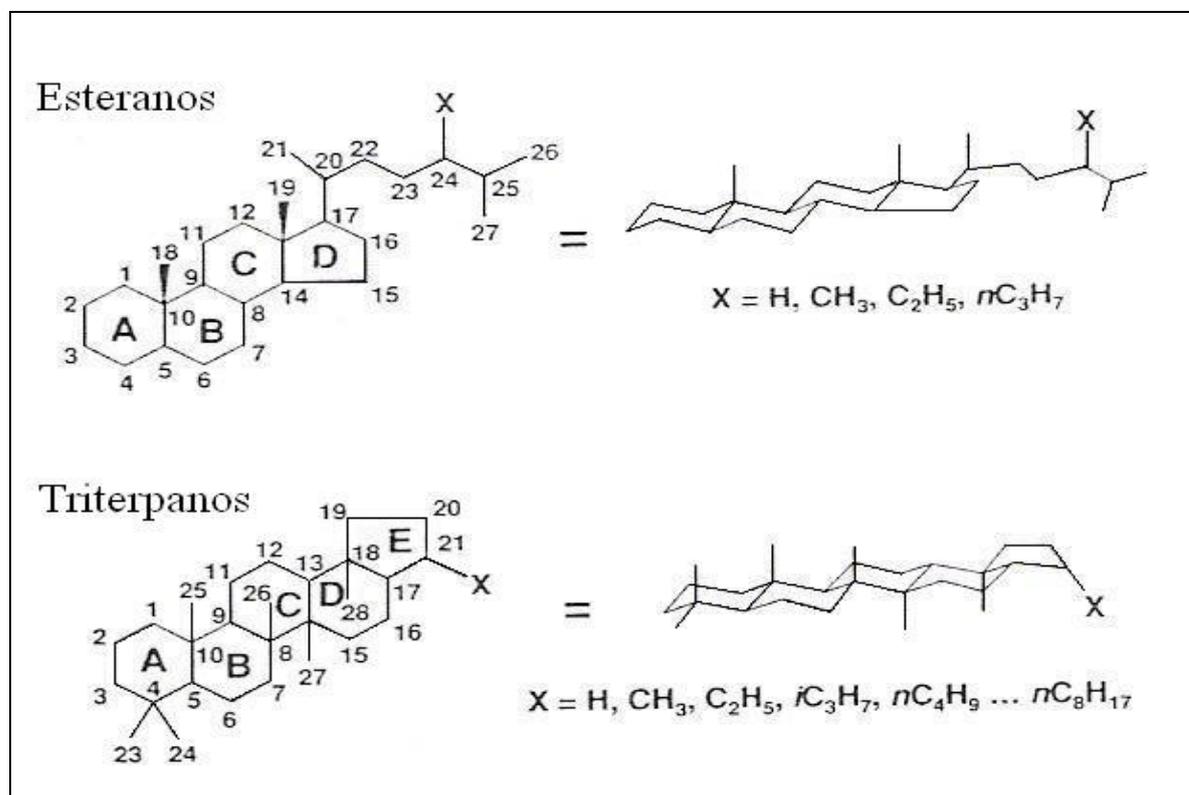


Fig. 2.9 – Numeração de átomos de carbono em esteranos e triterpanos, com exemplos das estruturas tridimensionais em projeção.

2.7 – Degradação do petróleo e seus derivados no mar

O comportamento de óleos derramados nos mais diversos ecossistemas, sobretudo no mar, depende da sua composição química e da atuação de diversos processos físicos, químicos e biológicos que irão alterar a sua composição e que podem, em última análise, interferir na sua identificação e biodisponibilidade. Alguns desses processos ocorrem imediatamente e são concluídos rapidamente, enquanto outros podem estender-se por anos (PETERS et al, 2005). Tais processos, comumente chamados de intemperização, atuam na alteração da composição química, comportamento, vias de exposição e toxicidade do produto derramado.

A intemperização consiste, portanto, da ação combinada de processos como espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação, dissolução, oxidação, agregação, sedimentação e biodegradação do óleo derramado no ambiente marinho. Resulta na sua decomposição e remoção da superfície da água para a atmosfera, coluna d'água, sedimentos e áreas costeiras, numa taxa que vai depender do tipo de óleo e das condições ambientais reinantes, como ventos, correntes, temperatura e biota (National Research Council, 2003). A identificação de um óleo que tenha sofrido intemperização torna-se crescentemente mais difícil com o passar do tempo (BARAKAT, et al, 2001). Isto ocorre porque quando um óleo cru ou produto refinado intemperiza, a maioria dos alcanos normais são degradados de forma relativamente rápida, deixando os hidrocarbonetos ramificados, aromáticos e policíclicos como resíduo (CONNAN, 1984, PETERS et al, 1992; BENCE et al, 1996; BRUCE e SCHMIDT, 1994 apud KAPLAN et al, 2001). A seguir apresenta-se uma descrição básica destes processos, representados graficamente na figura 2.10.

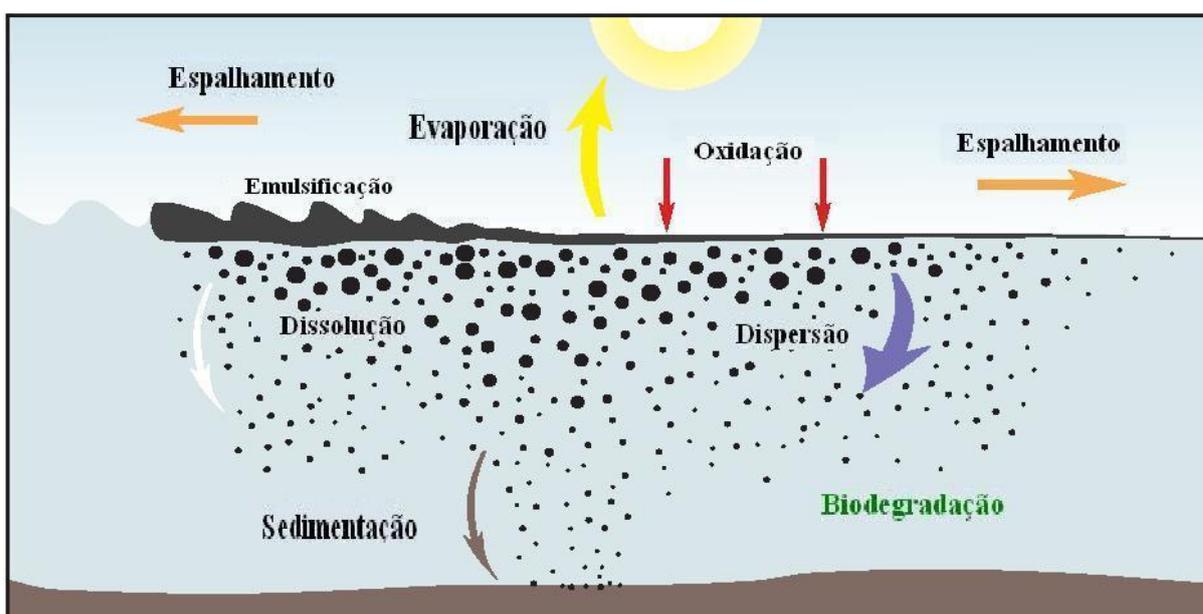


Fig. 2.10 – Esquema de intemperização do óleo derramado no mar (ITOPF, 2005).

2.7.1 – Espalhamento

O espalhamento é um dos processos mais importantes nas primeiras horas após o derrame. Dá-se de forma horizontal, originando a mancha de óleo. O espalhamento é controlado principalmente pela viscosidade e tensão superficial. Outros fatores ambientais como correntes marinhas, velocidade do vento, temperatura e condições de mar contribuem para o espalhamento do óleo. Quando comparados aos óleos leves, os óleos pesados não se espalham prontamente, devido à sua elevada densidade específica. Da mesma forma, a viscosidade influencia no espalhamento do óleo no mar, ou seja, óleos mais viscosos tendem a se espalhar mais lentamente do que óleos leves. O espalhamento envolve o óleo derramado como um todo, isto é, não altera a composição química do óleo derramado nem separa os seus diversos constituintes.

2.7.2 – Evaporação

A evaporação consiste na transferência de compostos leves e médios do óleo da fase líquida para a atmosfera, sendo influenciada também pela taxa de espalhamento e por condições climáticas e de mar. Depende principalmente da volatilidade do óleo, função da sua composição. É responsável pelas mudanças mais importantes ocorridas na composição do óleo, com ação marcante nos primeiros dias após um derrame. Em poucos dias, dependendo da sua composição, petróleos leves podem perder até 75% de seu volume e petróleos médios, até 40%. Em contraste, óleos pesados perdem não mais do que 10% de seu volume nos primeiros dias após um derrame (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2003). Nos ambientes tropicais, as temperaturas elevadas fazem com que a perda por evaporação dos componentes voláteis do petróleo seja mais rápida, diminuindo seus efeitos tóxicos sobre a microflora local (FINGAS, 1998). Compostos de elevada volatilidade evaporam rapidamente após um derrame, alterando a composição química da mancha à medida que estes compostos vão sendo retirados do óleo, o que causa um aumento na viscosidade e na densidade do óleo derramado. A densidade de óleos residuais pode atingir valores maiores que 1g/cm^3 .

2.7.3 – Dispersão

Quando a mancha de óleo atinge espessuras de cerca 0,1mm, desagrega-se em outras manchas isoladas entre si. Eventualmente o óleo se dispersa em pequenos aglomerados que permanecem suspensos na coluna d'água ou são adsorvidos a partículas orgânicas ou minerais, tornando-se assim susceptíveis ao ataque de microrganismos (biodegradação) e à sedimentação. O tipo de óleo, o grau de intemperismo em que se encontra e condições oceanográficas (ação das ondas ou mar agitado) alteram a taxa de dispersão.

Depois da evaporação, é o processo mais significativo a promover o desaparecimento de uma mancha. O óleo disperso, por ter uma maior área superficial exposta à água sofre biodegradação e dissolução muito mais rápida do que o óleo agregado. Dispersantes químicos podem ser usados para acelerar este processo, favorecendo a remediação do ambiente atingido (LUNEL, et al, 1997 apud PETERS et al, 2005).

2.7.4 – Emulsificação

A emulsificação ocorre quando gotas de água tornam-se suspensas no óleo derramado, e vice-versa (PETERS et al, 2005). Uma vez que o óleo tenha sofrido emulsificação, o processo de intemperismo pode ser significativamente reduzido (API, 1999; PETERS et al, 2005). As emulsões podem persistir no ambiente marinho por meses, sendo decompostas ao atingirem a orla, ou quando aquecidas, mas se enterradas elas podem persistir por anos (PETERS, et al, 2005). A formação de emulsões depende da presença de substâncias químicas de superfície ativa, como moléculas anfipáticas (compostos orgânicos com extremidades polar (hidrofílica) e apolar (hidrofóbica), como o colesterol, bacteriohopanotetrol e fosfolípidios), composição química da água e do óleo, temperatura e grau de mistura física entre as fases. As emulsões são preferencialmente formadas em condições de mar agitado. Sua formação também é favorecida nas operações de lavagem de tanques de navios, normalmente quando as paredes dos tanques são lavadas com jatos de água, podendo-se formar emulsões estáveis. Segundo PETERS et al, 2005, óleos viscosos, com elevado teor de asfaltenos (maior que 0,5%) podem formar emulsões estáveis contendo entre 30 a 80% de água, resultando num aumento de volume de poluentes de três a quatro vezes.

2.7.5 – Dissolução

A dissolução consiste na partição de substâncias presentes no óleo entre a fase oleosa e a fase aquosa. O grau de dissolução depende da composição do óleo, da temperatura, composição química da água e de processos físicos como o grau de espalhamento da mancha e da taxa de dispersão. Como a maior parte dos componentes de uma mancha são solúveis na fase oleosa, somente traços de óleo se dissolvem em água, à exceção de hidrocarbonetos aromáticos leves, como o benzeno, tolueno e xilenos (PETERS et al, 2005). Entretanto, como a maioria destes compostos leves evapora-se antes da dissolução, sua contribuição não é significativa. A dissolução é um processo que se inicia logo após o derrame e se perpetua ao longo do tempo, uma vez que oxidação e biodegradação podem formar subprodutos solúveis em água.

2.7.6 – Oxidação

Substâncias componentes da mancha de óleo podem oxidar-se, gerando produtos solúveis em água. A oxidação depende principalmente da composição inicial do petróleo e de lentas reações fotoquímicas, controladas pela exposição à luz solar. Hidrocarbonetos aromáticos são mais susceptíveis à foto-oxidação do que os alifáticos. O grau de oxidação varia, resultando em compostos como fenóis, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, solúveis em água. Os produtos solúveis da foto-oxidação tendem a ser mais tóxicos que os presentes no óleo cru (PETERS et al, 2005). A oxidação pode ser rápida se o óleo for incendiado, seja em decorrência do próprio acidente ou como ação de remediação intencional. Nesse caso, se a combustão for incompleta, irá gerar HPAs pirogênicos. Estes compostos, entretanto, são sensíveis à foto-oxidação, o que irá limitar o seu transporte na atmosfera e sua posterior deposição em ambientes distantes do local onde a queima ocorreu (GARRET et al, 1998 apud PETERS et al, 2005).

2.7.7 – Afundamento e Sedimentação

O afundamento ocorre quando o óleo derramado é mais denso que a água. Poucos óleos crus são suficientemente densos para afundar. Entretanto, alguns óleos biodegradados e produtos refinados como o asfalto, bem como resíduos da queima de óleo derramado, podem sofrer afundamento (PETERS et al, 2005). Já a sedimentação consiste da incorporação do

óleo aos sedimentos suspensos e de fundo, por meio da adesão de partículas de sedimento ou matéria orgânica ao óleo. Ocorre em ambientes próximos à costa ou em águas onde os sedimentos de fundo são repetidamente revolvidos (API, 1999; PETERS, et al, 2005). A sedimentação é afetada pela proximidade entre o óleo derramado e a costa, intensidade das correntes e ação das ondas na área afetada, além das características do óleo.

2.7.8 – Biodegradação

Consiste na degradação do óleo pela ação de bactérias e fungos naturalmente presentes no mar. A biodegradação ocorre principalmente na interface óleo-água, sendo fortemente controlada pela taxa de difusão dos componentes do petróleo através dessa interface. Conseqüentemente, a taxa de biodegradação depende do tipo de produto derramado e de sua solubilidade em água. Hidrocarbonetos alifáticos são os mais facilmente degradados, enquanto compostos polares e de maior peso molecular são os menos susceptíveis (PRINCE, 1998 apud PETERS et al, 2005). A taxa de biodegradação é influenciada também por fatores ambientais como a temperatura, o teor de oxigênio e a disponibilidade de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo. A biodegradação natural é um processo significativo, porém lento (API, 1999).

Segundo PETERS et al (2005), a biodegradação é um processo aproximadamente seqüencial. Conforme a escala de biodegradação proposta por WENGER e ISAKSEN (2002) para descrever as alterações de hidrocarbonetos em reservatórios, apresentada na figura 2.11, níveis leves de biodegradação são suficientes para promover a remoção de n-alcenos e iso-alcenos de médio e alto peso molecular.

Biomarcadores saturados e aromáticos são biodegradados somente após o consumo dos n-alcenos, da maioria dos alcenos ramificados e alquil benzenos. Biomarcadores na faixa de C₁₅-C₃₅ só são alterados na ocorrência de biodegradação pesada ou severa. Na escala de biodegradação apresentada na figura 2.11, linhas tracejadas indicam a fase em que as primeiras alterações são observadas; as linhas cinzas sólidas indicam significativa remoção e as linhas pretas sólidas indicam a fase em que ocorre a completa remoção de uma determinada classe de hidrocarbonetos. Extrapolando a escala de biodegradação para amostras ambientais, observa-se que tais biomarcadores, na mesma medida em que são recalcitrantes no meio ambiente, são bastante adequados para esclarecer a autoria de episódios de derramamentos de óleos, por meio de técnicas de determinação da “impressão digital” de óleos.

		Nível de biodegradação				
		muito leve	leve	moderada	pesada	severa
gases C ₁ -C ₅	metano					
	etano				→
	propano				→
	iso-butano				→
	n-butano				→
	pentanos				→
HCs C ₆ -C ₁₅	n-alcanos				→
	iso-alcanos				→
	isoprenóides				→
	BTEX aromáticos				→
	alquilciclohexanos				→
	HCs C ₁₅ -C ₃₅	n-alcanos, iso-alcanos			
isoprenóides					→
naftalenos (C ₁₀ +)					→
fenantrenos, DBTs					→
crisenos					→
Biomarcadores C ₁₅ -C ₃₅		esteranos regulares			
	C ₃₀ -C ₃₅ hopanos				→
	C ₂₇ -C ₂₉ hopanos				→
	esteranos triaromáticos				→
	esteranos monoaromáticos				→
	gamacerano				→
	oleanano				→
	C ₂₁ -C ₂₂ esteranos				→
	terpanos tricíclicos				→
	diasteranos				→
	diahopanos				→
	25-nor hopanos				→
	seco-hopanos				→

Fig. 2.11 – Sequência de remoção de grupos moleculares em níveis crescentes de biodegradação (WENGER e ISAKSEN, 2002).

2.8 – Técnicas aplicadas à análise de hidrocarbonetos de petróleo

Muitos artigos têm sido escritos descrevendo técnicas para a caracterização e identificação de hidrocarbonetos de petróleo em amostras ambientais (BARAKAT et al, 1999; BARAKAT et al, 2001; CHRISTENSEN et al, 2004; DALING et al, 2002; DOUGLAS et al, 1996; FAKSNESS et al, 2002; MEDEIROS et al, 2005; MENICONI et al, 2002; MOLDOWAN et al, 1995; MOREDA et al, 1998; NORDTEST, 1991; PETERS et al, 2005; READMAN et al, 2002; STOUT et al, 2001; WANG e FINGAS, 1995; WANG e FINGAS, 2003; WANG et al, 1999; WANG et al, 2001; WANG et al, 2002; WANG et al, 2004). As técnicas correntemente utilizadas na determinação dos perfis de hidrocarbonetos em amostras de óleos derramados no meio ambiente foram desenvolvidas originalmente para estudos de Geoquímica Orgânica, em auxílio à exploração de petróleo.

Dentre as várias técnicas correntemente utilizadas na análise de hidrocarbonetos de petróleo, aquelas envolvendo o uso de cromatografia em fase gasosa são as mais amplamente utilizadas (WANG e FINGAS, 2003). Em função da composição do petróleo, onde muitas substâncias diferentes estão presentes, a cromatografia em fase gasosa é a técnica de escolha por ser aplicada à separação de compostos voláteis e semivoláteis. Substâncias são separadas em função dos seus diferentes tempos de eluição, ficando mais ou menos retidas, conforme a sua volatilidade e afinidade com as fases móvel e estacionária no interior de uma coluna cromatográfica. As diversas classes de hidrocarbonetos do petróleo eluem dentro de intervalos inter-relacionados de tempos de retenção, similarmente aos observados em colunas de destilação. Assim, Pristano e Fitano eluem próximo, respectivamente, dos n-alcenos heptadecano (n-C₁₇) e octadecano (n-C₁₈). Os terpanos e esteranos eluem entre os n-alcenos de cadeia mais longa, tipicamente na faixa compreendida entre os n-alcenos com 24 a 36 átomos de carbono (n-C₂₄ a n-C₃₆) (PETERS et al, 2005).

A utilização de cromatógrafos a gás com detector de ionização em chama (CG-DIC) se aplica principalmente à determinação de hidrocarbonetos lineares, presentes normalmente em maior concentração, e a alguns isoprenóides acíclicos, como o Pristano e o Fitano. Tal técnica não se presta bem à determinação da maioria dos biomarcadores de petróleo, por estes estarem em baixas concentrações. A composição do óleo, determinada por CG-DIC, é sensível ao tipo de matéria orgânica, biodegradação, maturação térmica e intemperização (PETERS et al, 2005). No caso específico de identificação de derrames de óleo no mar, a intemperização irá alterar o cromatograma, prejudicando a correlação com fontes suspeitas. Com isso, sua utilidade é limitada a uma varredura inicial da amostra, que irá permitir a caracterização dos hidrocarbonetos totais, incluindo n-alcenos, e a promover uma verificação do grau de intemperização, por meio da normalização dos resultados a um composto não intemperizado ou mais resistente a intemperização (DALING et al, 2002).

Na identificação forense de derrames, lida-se com o processo de vincular de forma inequívoca óleos derramados à sua fonte geradora. A identificação positiva, neste contexto, implica que todos os dados sejam idênticos, mas como um óleo consiste de milhares de compostos individuais, cuja composição é afetada pelo processo de intemperização, esta é uma tarefa impossível. Portanto, é racional que a identificação positiva se dê ao demonstrar-se que não há diferenças de composição significativas pelo foco em compostos recalcitrantes e altamente discriminantes (CHRISTENSEN et al, 2004).

A técnica de cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massas (CG-EM) permite analisar compostos biomarcadores específicos de petróleo e HPAs (PETERS et al, 2005). A espectrometria de massas se baseia na ionização da amostra e na

posterior análise dos fragmentos iônicos gerados. Substâncias separadas no cromatógrafo são encaminhadas sequencialmente para uma câmara de ionização, onde suas moléculas são ionizadas e acabam se fragmentando. Para determinação de hidrocarbonetos o modo de ionização mais comum é o impacto de elétrons (IE), em que as moléculas, no estado gasoso e sob pressão reduzida, são bombardeadas com um feixe de elétrons de alta energia (em geral a 70eV). Os íons formados são acelerados para fora da câmara de ionização por um eletrodo carregado positivamente e encaminhados para o analisador de massas, onde são separados em função de suas massas (m) e cargas (z), de tal forma que somente os íons positivos com uma determinada razão m/z , determinada pelo operador, permaneçam dentro do instrumento durante a análise de massas e, então, atinjam o detector. Fontes de ionização por impacto de elétrons geram íons de carga unitária, pela perda de um elétron. Os modos disponíveis para análise das massas dependem da instrumentação utilizada, o que irá caracterizar o tipo e qualidade da informação obtida. Num analisador de massas tipicamente utilizado (quadrupolo), é possível monitorar um ou mais íons de interesse (modo SIM) ou a varredura completa numa faixa de m/z (modo SCAN) (PETERS et al, 2005). A escolha de quais íons irão atingir o detector num determinado momento se dá por uma combinação de campos elétricos e de radiofrequência nas varetas metálicas do quadrupolo. No modo de varredura completa, o equipamento promove automática e linearmente a variação de m/z , enquanto no monitoramento de íons selecionados o operador ajusta os parâmetros para registrar/monitorar os íons de seu interesse. A figura 2.12 apresenta a configuração típica de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo.

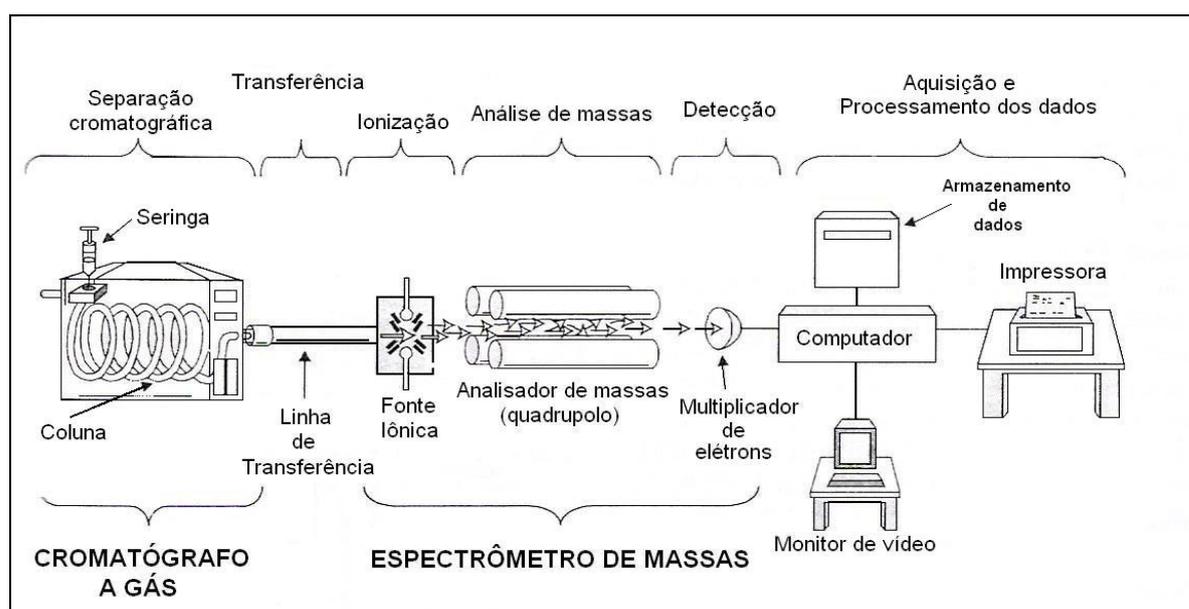


Fig. 2.12 – Configuração típica de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, com fonte iônica por impacto de elétrons (PETERS et al, 2005).

Conforme mencionado anteriormente, biomarcadores de petróleo não são normalmente identificáveis em cromatogramas obtidos por CG-DIC, devido às suas concentrações estarem abaixo do limite de detecção do equipamento. Nos procedimentos tradicionais de separação de frações por cromatografia líquida em coluna, obtêm-se as frações de saturados, aromáticos e polares (PETERS et al, 2005). Na fração dos saturados, por exemplo, têm-se os alcanos lineares, ramificados e naftênicos. Juntos, aí incluídos, encontram-se a grande maioria dos biomarcadores de petróleo, que serão submetidos à análise em uma única etapa. Já na fração dos aromáticos, têm-se tanto hidrocarbonetos monoaromáticos quanto HPAs. A figura 2.13 ilustra, para a fração de hidrocarbonetos saturados, um cromatograma de CG-DIC, caracterizado pela presença de séries homólogas de n-alcanos com concentração decrescente a partir de C_{15} - C_{20} com o aumento no número de átomos de carbono. Destaca-se na figura, para a mesma fração (janelas menores), a presença de terpanos e esteranos, monitorados respectivamente por meio de seus fragmentos iônicos característicos e de forte intensidade m/z 191 e m/z 217, analisáveis quando se utiliza cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas; e os tempos de retenção, relativos aos n-alcanos, em que estes biomarcadores eluem.

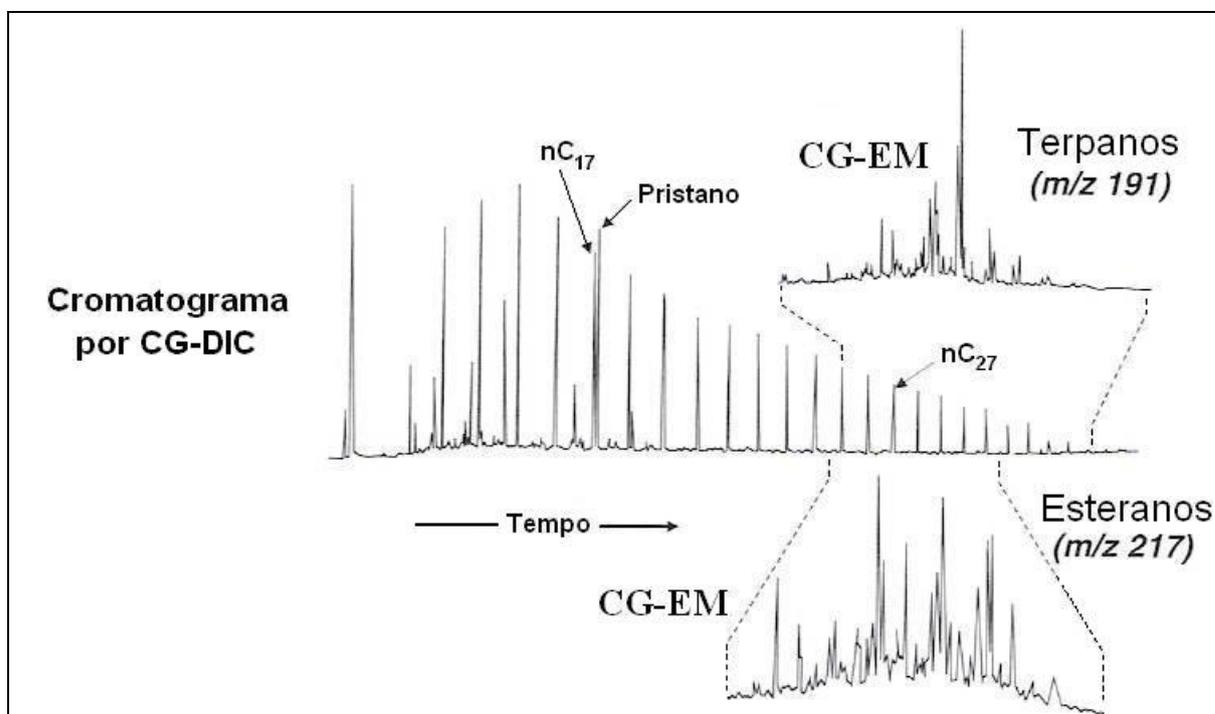


Fig. 2.13 – Comparação entre o cromatograma de um óleo cru obtido por CG-DIC e os cromatogramas de massas dos terpanos e esteranos, obtidos por CG-EM da fração saturada do mesmo óleo (PETERS et al, 2005).

2.8.1 – Diferença entre Monitoramento Seletivo de Íons e Varredura Total

Como mencionado anteriormente, na determinação de biomarcadores de petróleo e HPAs por CG-EM são possíveis os modos de operação SIM e SCAN. No primeiro modo obtém-se o perfil de eluição de algumas massas selecionadas (cromatograma de massas). Um espectro de massas por outro lado, obtido no modo SCAN, apresenta a distribuição de todos os íons obtidos na ionização/fragmentação de uma molécula, sob forma de suas massas, versus abundância relativa, a intervalos de tempo curtos e constantes, ou seja, é efetuada uma varredura regular e permanente das substâncias que eluem da coluna a cada intervalo de tempo. Cada espectro consiste de uma série de massas (fragmentos iônicos) que podem ser interpretados e usados para elucidar a estrutura do composto em análise. Já um cromatograma de massas consiste no monitoramento de apenas um ou alguns íons característicos da(s) série(s) de compostos que se deseja monitorar por meio do modo de operação SIM. O fragmento m/z 217, por exemplo, é comum à série pseudohomóloga dos esteranos e usado no seu monitoramento (PETERS et al, 2005).

A figura 2.14 apresenta um gráfico tridimensional demonstrando o princípio das análises por CG-EM-IE, onde é possível observar, variando-se as massas, um espectro de massas dos vários íons gerados por uma substância, e variando-se o tempo, um cromatograma de massas de um determinado íon, comum a várias substâncias diferentes, ao longo do tempo de eluição da coluna cromatográfica.

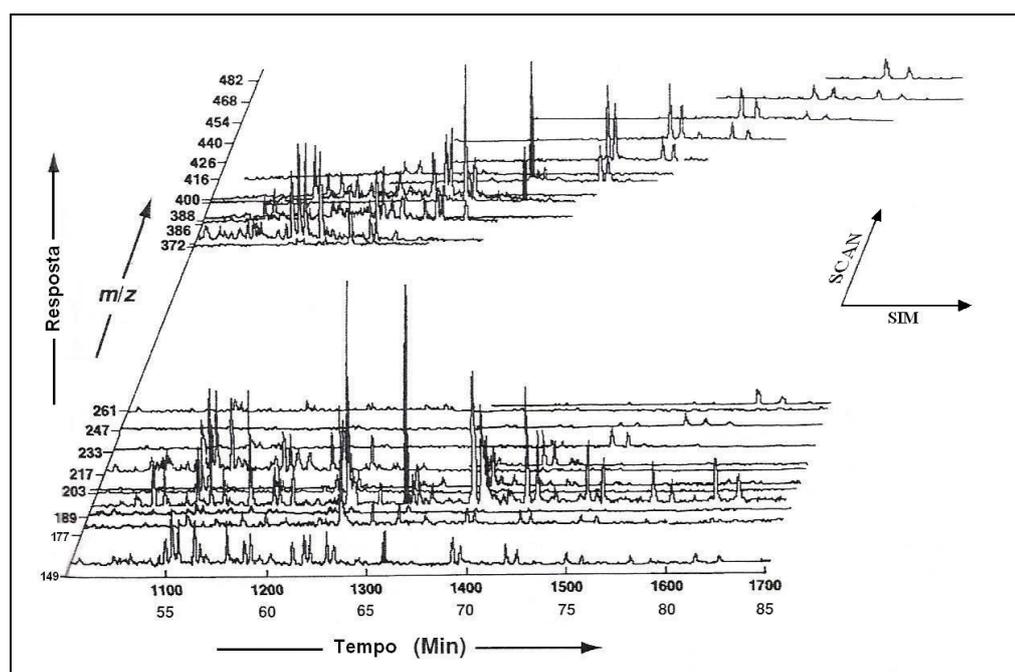


Fig. 2.14 – Gráfico tridimensional demonstrando o princípio das análises por SIM e SCAN em CG-EM (PETERS et al, 2005).

2.8.2 – Padrões de fragmentação de biomarcadores

As técnicas atualmente utilizadas partem do princípio de que uma determinada família de compostos, ao fragmentar-se no modo de operação de impacto de elétrons, gera alguns íons comuns e característicos daquela família.

A figura 2.15 apresenta a estrutura de alguns biomarcadores saturados, seus padrões de fragmentação e íons usados para diagnóstico.

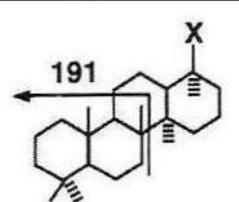
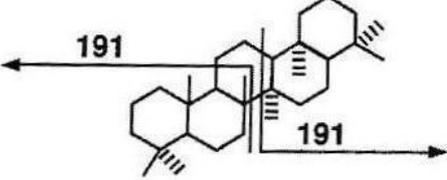
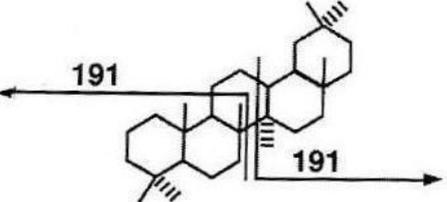
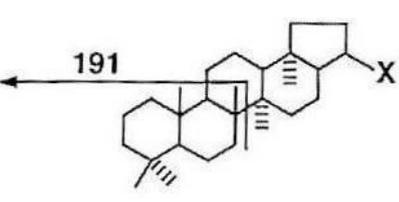
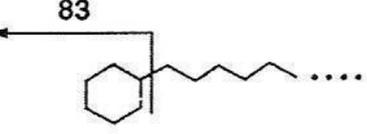
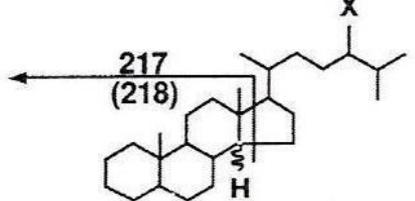
<u>Classe de compostos</u>	<u>m/z</u>	<u>Fragmentos característicos</u>
Terpanos tetracíclicos	191	
Gamacerano C ₃₀ H ₅₂	191, 412	
Oleanano C ₃₀ H ₅₂	191, 412	
Hopanos (anéis A + B)	191	
Alquil ciclohexanos	83	
14 α esteranos (14 β esteranos)	217 (218)	

Fig. 2.15 – Alguns biomarcadores saturados, com seus respectivos padrões de fragmentação e íons característicos obtidos por EM-IE (adaptado de PETERS et al, 2005).

O monitoramento seletivo de íons (SIM) é o modo usual de aquisição de dados por CG-EM para a análise de biomarcadores. A presença e abundância de íons de uma determinada m/z , junto com os tempos de retenção cromatográficos, permitem gerar gráficos conhecidos como cromatogramas de massas, que são frequentemente usados como diagnóstico da presença e distribuição desses compostos (PETERS et al, 2005).

2.8.3 – Seleção de analitos a monitorar na identificação de um derrame de óleo

A seleção de analitos a serem monitorados depende principalmente do tipo de óleo derramado, dos compartimentos ambientais sob avaliação e das necessidades de comparação corrente e/ou futura da área afetada. Em geral, os principais analitos específicos do petróleo a serem caracterizados para a identificação de fontes e avaliação ambiental são os seguintes (WANG e FINGAS, 2003):

- Hidrocarbonetos saturados individuais, incluindo n-alcenos (C_8 a C_{40}) e os isoprenóides Pristano e Fitano (em alguns casos, são também incluídos os isoprenóides acíclicos Farnesano (2,6,10 trimetil-dodecano), 2,6,10 trimetil-tridecano e nor-Pristano);
- Hidrocarbonetos voláteis, incluindo BTEX e benzenos alquilados (C_3 a C_5 benzenos), parafinas e isoparafinas voláteis e naftenos (principalmente compostos de ciclopentano e ciclohexano);
- HPAs prioritários e, em particular, os homólogos alquilados (C_1 a C_4) das séries do naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno, fluoreno e criseno;
- Compostos biomarcadores das famílias dos terpanos e esteranos;
- Determinação do teor de metais (principalmente Níquel e Vanádio);
- Determinação da concentração de hidrocarbonetos totais, da mistura complexa não resolvida (MCNR) e razão isotópica do Carbono, definida pela razão entre as concentrações de $^{13}C/^{12}C$ e frequentemente apresentada pela notação $\delta^{13}C$.

A determinação da razão isotópica do Carbono é uma técnica alternativa, às vezes complementar, de correlação para os óleos em que há ausência ou baixa concentração de biomarcadores e HPAs de alto peso molecular, típico de algumas frações de produtos refinados de petróleo (WANG e FINGAS, 2003). Sua determinação depende do uso de cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas de razão isotópica (CG-EMRI). A vantagem primária da técnica reside na análise de amostras que sofreram intemperização

pesada, visto que a razão isotópica do óleo derramado é pouco afetada, prestando-se, portanto, ao uso como parâmetro de correlação entre óleos.

Um outro grupo potencialmente válido para caracterizar derrames de óleo no mar é o dos compostos heterocíclicos contendo nitrogênio e oxigênio. Apesar de estarem presentes em baixa concentração quando comparados aos HPAs, sua concentração é aumentada pelo processo de intemperização, pois são bio-refratários e persistentes no meio ambiente. Estão principalmente associados a frações de pontos de ebulição elevados, sendo que a maior parte do nitrogênio presente encontra-se na fração dos asfaltenos. Estes compostos podem prover informações importantes para a identificação de fontes potenciais de hidrocarbonetos no meio ambiente e para correlação de óleos aos seus precursores biológicos. Porém, comparada aos HPAs e biomarcadores de petróleo, a utilização de compostos heterocíclicos contendo nitrogênio e oxigênio ainda é incipiente e requer estudos mais detalhados (WANG e FINGAS, 2003).

2.9 – Técnicas de caracterização de derrames de óleo no mar

A literatura corrente divide os métodos de identificação utilizados em estudos de derramamentos de óleo em métodos não-específicos e métodos específicos para a análise de componentes individuais (PETERS et al, 2005; WANG e FINGAS, 2003). Nos métodos não-específicos somente grupos ou frações (por exemplo hidrocarbonetos totais de petróleo e HPAs prioritários, conforme definido pela U.S. EPA) são determinados, utilizando-se técnicas como espectroscopia de fluorescência no ultravioleta ou no infravermelho, estando sujeitos a uma série de interferências. Para fins de identificação forense de derramamentos de óleo no mar os métodos não-específicos podem ser imprecisos, em decorrência da intemperização sofrida pelos óleos no meio ambiente ou do tipo de produto derramado, motivo pelo qual este estudo focou-se nos métodos ditos específicos.

Têm sido desenvolvidas abordagens analíticas que facilitam o tratamento dos dados obtidos das análises de CG-EM, CG-DIC e outras técnicas analíticas. O tratamento dos dados obtidos permite uma abordagem específica tanto do ponto de vista da Geoquímica Orgânica quanto da análise multivariada de dados, onde se lança mão de fundamentos da Quimiometria no tratamento de diversas razões ou índices de diagnóstico (R_d). Razões de diagnóstico são bastante disseminadas em estudos de Geoquímica Orgânica e consistem de equações relacionando as abundâncias relativas de duas ou mais substâncias entre si, de forma a permitir a comparação indireta entre amostras (DALING et al, 2002; PETERS et al, 2005; STOUT et al, 2001; WANG e FINGAS, 2003; WANG et al, 2006). O uso de R_d permite, por

exemplo, comparar óleos que tenham sofrido degradação com óleos não alterados. No caso específico deste estudo, óleos submetidos a intemperização tendem a perder hidrocarbonetos menos recalcitrantes, porém podem ser relacionados às suas fontes por meio da comparação entre diversas R_d desenvolvidas a partir de substâncias mais resistentes, normalmente presentes nos óleos. Uma grande variedade de R_d , especialmente de HPAs e biomarcadores de petróleo têm sido propostas para interpretar os resultados das análises, objetivando identificar fontes de derrames e monitorar os processos de intemperização e degradação biológica no meio ambiente (WANG e FINGAS, 2003; PETERS et al, 2005; DALING et al, 2002; STOUT et al, 2001). A utilização de tais razões entre as concentrações relativas dos diversos compostos detectados promove uma minimização dos efeitos de concentração. Além disso, o uso de R_d para correlacionar e diferenciar óleos tende a induzir efeitos de auto-normalização nos dados, já que variações devido a condições operacionais do instrumento, operador ou efeitos de matriz são minimizados (WANG e FINGAS, 2003).

DALING et al (2002) propuseram um protocolo analítico que utiliza as análises por CG-DIC e CG-EM num projeto de revisão da metodologia NORDTEST de identificação de fontes de derrames de óleo. Nesse protocolo, focado principalmente na identificação de óleos brutos, amostras cuja suspeita é descartada em qualquer etapa da marcha analítica são retiradas do processo, permanecendo em análise somente aquelas ainda consideradas suspeitas, as quais são encaminhadas para a etapa seguinte do processo analítico. A figura 2.16 ilustra o protocolo proposto por DALING et al (2002).

As abordagens apresentadas a seguir constituem-se de técnicas complementares entre si com as quais buscou-se caracterizar a amostra do derrame ocorrido na Baía de São Marcos, na cidade de São Luis do Maranhão, e apontar de forma inequívoca a embarcação que ocasionou o incidente foco deste estudo de caso.

2.9.1 – Determinação do perfil de parafinas por CG-DIC

Consiste na análise de todas as amostras por CG-DIC a fim de obter um cromatograma “whole oil” que irá prover informações básicas a fim de eliminar aqueles navios suspeitos cuja carga nos tanques obviamente não coincide com o óleo derramado. Os resultados obtidos neste nível de análise permitem:

- a. caracterizar preliminarmente as amostras pela obtenção da distribuição total de hidrocarbonetos, incluindo n-alcenos na faixa de C_{10} - C_{40} .
- b. estabelecer razões de diagnóstico entre isoprenóides acíclicos selecionados e n-alcenos.

c. estabelecer uma verificação do grau de intemperização, por meio da auto-normalização das concentrações relacionadas a um ou mais compostos, não intemperizados ou mais resistentes a intemperização.

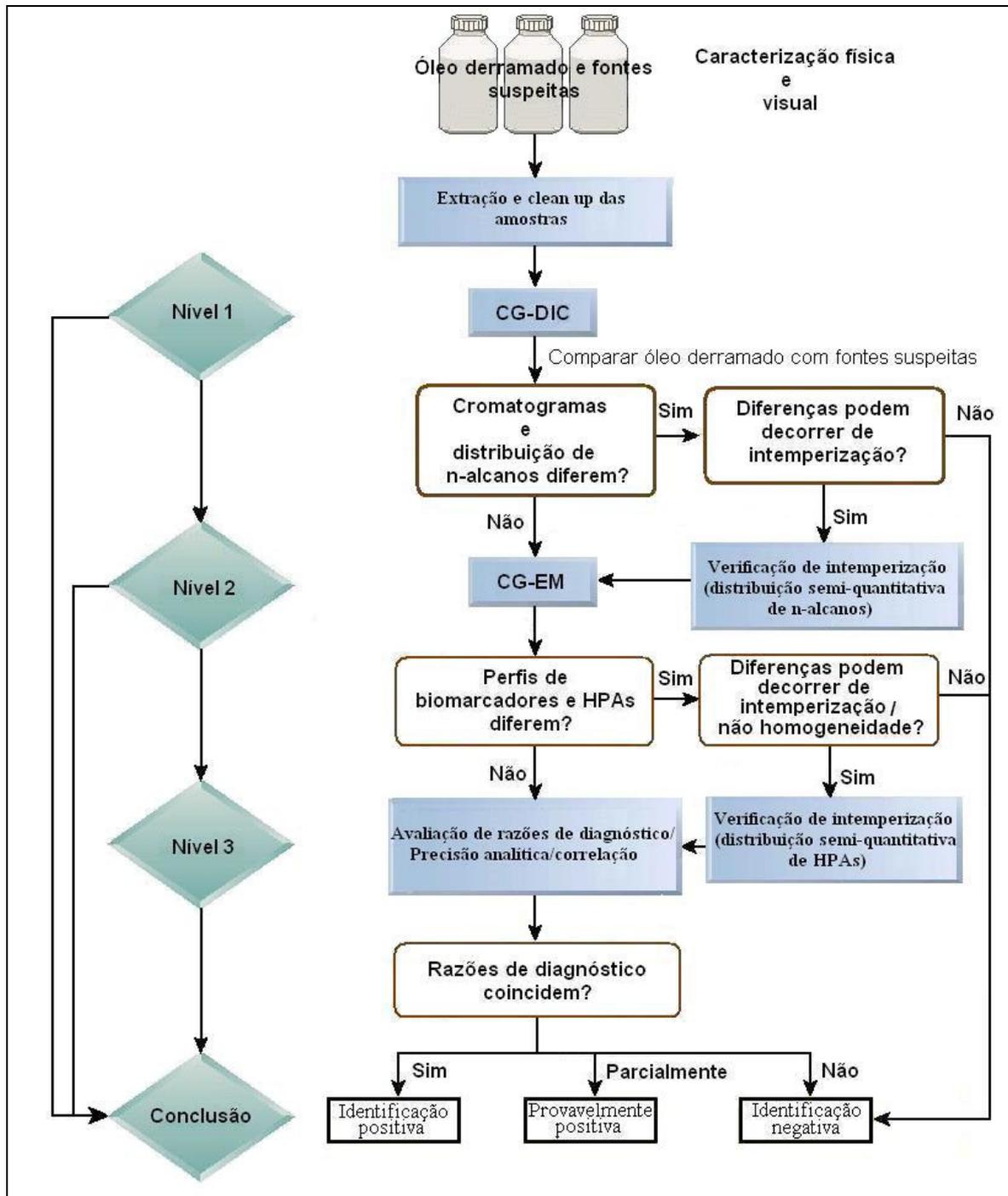


Fig. 2.16 – Protocolo para a identificação de derrames de óleo (DALING et al, 2002).

Com as análises por CG-DIC, as amostras podem ser comparadas de forma qualitativa e semiquantitativa para verificar, dentre as amostras suspeitas, aquelas que obviamente não originaram o derrame e, portanto, podem ser eliminadas das etapas posteriores de análise.

Amostras cuja avaliação foi inconclusiva devem permanecer no processo de análise (DALING et al, 2002).

A análise por CG-DIC é usada como uma caracterização rápida das amostras de óleo. Os cromatogramas obtidos fornecem um perfil da distribuição dos hidrocarbonetos dominantes na amostra (n-alcenos individuais resolvidos e isoprenóides mais abundantes, como mostrado na figura 2.13). Também fornecem informação importante acerca da extensão da intemperização sofrida pelo óleo derramado, bem como se há traços característicos de algum outro possível componente presente (DALING et al, 2002). Óleos não intemperizados possuem picos de n-alcenos bem caracterizados, distribuídos regularmente ao longo de todo o intervalo de retenção cromatográfico.

As razões de diagnóstico obtidas entre os n-alcenos e isoprenóides acíclicos, tais como Pristano/Fitano, n-C₁₇/Pristano e n-C₁₈/Fitano são importantes informações disponíveis da análise dos cromatogramas obtidos por CG-DIC (DALING et al, 2002).

2.9.2 – Determinação do teor de Ni e V

Metais como Níquel e Vanádio, ausentes nos organismos vivos que originaram o petróleo, são incorporados à rocha geradora no processo de diagênese, encontrando-se geralmente presentes no petróleo em nível de traços e associados a compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Tais metais permanecem conservados no óleo durante o processo de intemperização. Esses elementos ocorrem principalmente como complexos de porfirinas altamente resistentes e podem ser medidos com relativamente alta precisão e exatidão. Concentrações e razões de Ni/V podem, portanto, ser usadas para classificar geneticamente e correlacionar óleos crus, mesmo quando estes diferem em maturidade térmica e grau de biodegradação, permitindo a avaliação indireta da qualidade da rocha geradora em estudos de exploração de petróleo (PETERS et al, 2005).

No caso específico deste estudo, a análise quantitativa de metais-traço *individuais* não é diretamente aplicável no estabelecimento de correlação entre as amostras, pois em casos envolvendo derrames de petróleo a amostra do derrame pode ter sofrido intemperização, o que a levaria a uma maior concentração de Ni e V, decorrente do empobrecimento da fração mais leve do petróleo, motivo pelo qual adotou-se a relação Ni/V como ferramenta na caracterização do caso em estudo.

2.9.3 – Determinação da razão isotópica do Carbono ($\delta^{13}\text{C}$)

A composição dos óleos e rochas quanto à abundância isotópica do carbono, enxofre, nitrogênio e hidrogênio pode ser utilizada em conjunto com as análises de biomarcadores no estabelecimento de relações genéticas entre óleos e rochas-geradoras (PETERS et al, 2005).

A determinação da composição isotópica do carbono, elemento químico escolhido para análise neste estudo por sua abundância no petróleo, se baseia nos dois isótopos estáveis do carbono. O carbono-12 (^{12}C) e o carbono-13 (^{13}C) são ditos isótopos leve e pesado e respondem, respectivamente, por aproximadamente 98,89% e 1,11% em peso de todo o carbono existente na natureza, sendo que a relação entre esses dois isótopos pode variar como resultado do fracionamento durante processos físicos, químicos e biológicos (BOUTTON, 1991; PETERS et al, 2005). O isótopo de carbono-14 (^{14}C) não é estudado em petróleos por tratar-se de um isótopo instável, com tempo de meia-vida de aproximadamente 5730 anos, logo somente petróleos contaminados com matéria orgânica recente apresentam ^{14}C .

Razões estabelecidas entre as concentrações de ^{13}C e ^{12}C podem ser usadas para classificar óleos crus e produtos refinados, entre outras amostras, podendo ser interpretadas de forma a elucidar o ambiente deposicional, maturidade, migração e biodegradação de óleos (WANG et al, 1999).

Em linhas gerais, esta técnica envolve a combustão da amostra de óleo em alta temperatura, seguindo-se a análise da composição isotópica do CO_2 formado em um espectrômetro de massas de razão isotópica (EMRI). Desta forma, obtém-se a proporção entre o teor de ^{13}C e ^{12}C , cuja abundância isotópica é comparada a uma amostra padrão, referenciada normalmente ao padrão internacional PDB, *Belemnitella americana* da Formação do Cretáceo Pee Dee, Carolina do Sul – EUA, com $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$ (PETERS et al, 2005). O resultado é então expresso por meio da equação 2.1, onde $R_{\text{amostra}} = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra e $R_{\text{padrão}} = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do padrão utilizado. Assim os valores medidos representam o desvio da amostra com relação ao padrão utilizado.

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = [(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}})/R_{\text{padrão}}] \times 1000 \quad (2.1)$$

Valores de $\delta^{13}\text{C}$ negativos indicam que a amostra está empobrecida no isótopo pesado, com relação ao padrão; já valores positivos indicam que a amostra está enriquecida. PETERS

et al (2005) apresentam a faixa de variação nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ para diferentes compostos orgânicos e inorgânicos. Conforme pode ser observado da figura 2.17, a faixa típica de variação para alguns óleos brutos de diferentes partes do mundo se situa entre -35‰ a -20‰ .

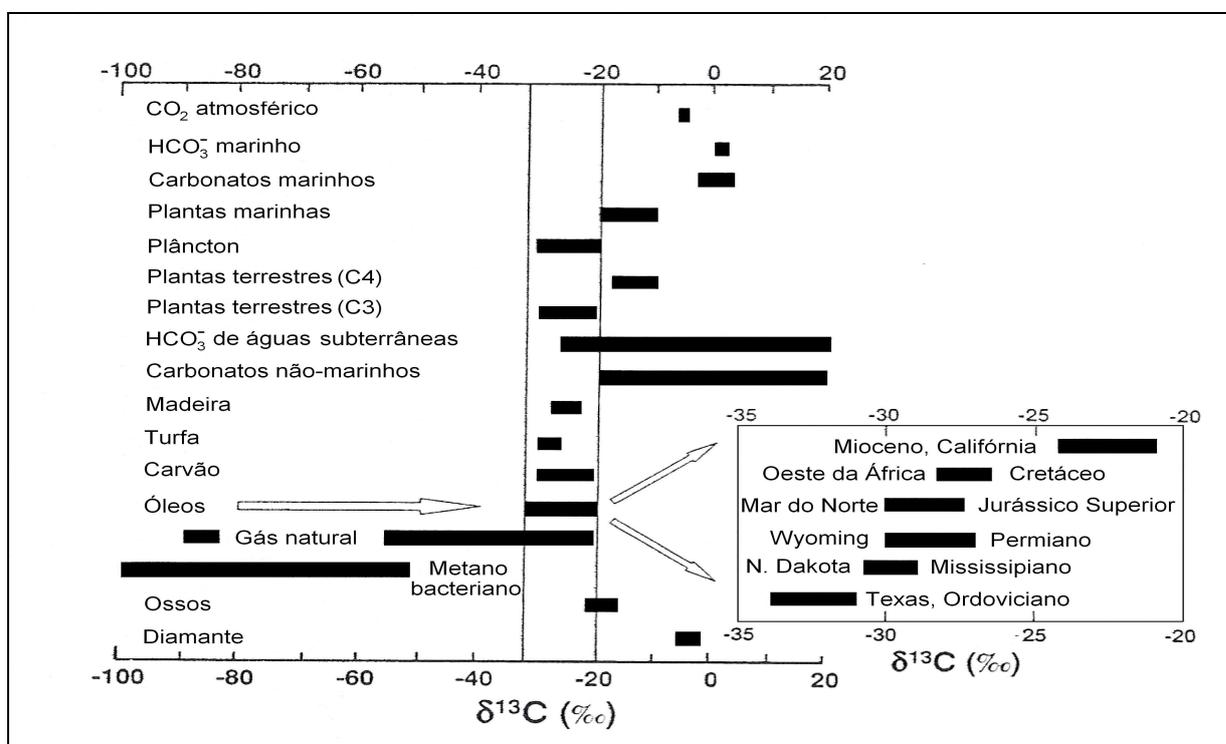


Fig. 2.17 – Variação no $\delta^{13}\text{C}$ para diferentes compostos orgânicos e inorgânicos (MOOK, 2001 apud PETERS et al, 2005).

Uma variação do método de determinação do $\delta^{13}\text{C}$ por EMRI consiste no acoplamento de um cromatógrafo a gás ao EMRI, de forma a permitir a análise isotópica individual dos biomarcadores e outros compostos que eluem sequencialmente da coluna cromatográfica. Dados obtidos por CG-EMRI podem ser valiosos para correlação na ausência de biomarcadores, como na análise de alguns derivados leves do petróleo (WANG et al, 1999).

2.9.4 – Determinação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos por CG-EM

Consiste na análise das amostras com a utilização da técnica de CG-EM, onde são monitorados íons característicos de determinadas famílias de hidrocarbonetos comumente presentes no petróleo e seus derivados. Com tais análises, objetiva-se promover a semi-quantificação de compostos presentes no óleo e identificados nos cromatogramas de íons examinados, de forma a obter-se razões de diagnóstico úteis na determinação da “impressão digital” dos óleos em análise e sua posterior comparação com a amostra do derrame. A partir da identificação de cada pico e de sua integração, pode-se obter razões de diagnóstico dos

biomarcadores presentes, em processo similar ao adotado na análise por CG-DIC. Além disso a avaliação das fontes suspeitas com a amostra do derrame pode se dar por comparação visual dos perfis dos cromatogramas obtidos.

O encaminhamento para as análises por CG-EM pode se dar com ou sem o fracionamento prévio das amostras. No caso específico deste trabalho foi realizado o fracionamento, de forma a obter-se uma fração de saturados e outra de aromáticos, mas alguns autores citam a injeção da amostra sem fracionamento (DALING et al, 2002; STOUT et al, 2001).

Os biomarcadores mais comuns utilizados em Geoquímica Orgânica são os terpanos, esteranos e esteróides mono e triaromáticos (PETERS et al, 2005).

A seleção das razões de diagnóstico usadas em estudos de derramamento de óleos, é efetuada com base na especificidade e diversidade, resistência a intemperização e precisão/complexidade analítica. Razões específicas para indicação de fontes, também chamadas “source ratios”, são baseadas em compostos que resistem a intemperização ou que intemperizam a uma mesma taxa, de modo que suas R_d permanecem constantes até que tais compostos não mais sejam detectados. Já razões específicas para intemperização, também chamadas “weathering ratios”, são aquelas baseadas em compostos que apresentam diferentes taxas de intemperização, de modo que suas R_d apresentam grandes variações durante a sua intemperização no meio ambiente (PETERS et al, 2005). No caso da identificação de derrames, a correlação entre o derrame e as fontes suspeitas é mais eficiente se utilizados parâmetros tipicamente relacionados à fonte ou com baixa susceptibilidade a intemperização, além de uma alta precisão analítica (STOUT et al, 2001; PETERS et al, 2005; WANG et al, 2006). DALING et al (2002) propuseram a utilização da equação 2.2, descrita a seguir, para expressar as razões de diagnóstico, onde A e B representam as intensidades relativas entre dois picos detectados num cromatograma de íons.

$$R_d = [A/(A+B)] \quad (2.2)$$

Neste estudo utilizou-se tanto a equação acima quanto suas variações, como por exemplo $R_d = [A/B]$, ou $R_d = [A/(A+B+C)]$, conforme pode ser observado nas tabelas 4.6 e 4.7, de forma a possibilitar a adequada comparação das amostras analisadas por meio de parâmetros específicos, cujas razões são bem estabelecidas pela literatura.

3. FUNDAMENTOS DE QUIMIOMETRIA

A quimiometria utiliza métodos matemáticos e estatísticos para: a) definir ou selecionar as condições ótimas de medidas e experiências; e b) permitir a obtenção do máximo de informações a partir da análise de dados químicos (BRUNS e FAIGLE, 1984). Segundo KRAMER (1998), quimiometria é o uso da estatística multivariada para reconhecer padrões e extrair informação útil dos dados medidos. A quimiometria consiste de um conjunto de técnicas bem adequadas para o estabelecimento de correlações geoquímicas regionais, que comumente envolvem grande quantidade de amostras e dados (CHRISTIE et al, 1984; CHRISTIE, 1992 apud PETERS et al, 2005). Técnicas multivariadas tratam todos os dados simultaneamente usando álgebra matricial, permitindo a descrição de uma amostra por um ponto no espaço que tem tantos eixos quanto variáveis.

Os dados da análise semi-quantitativa de óleos, quando usados em conjunto com a análise estatística multivariada, podem aumentar a precisão dos dados analíticos e prover um meio imparcial e confiável de diferenciar óleos qualitativamente similares entre si. Métodos de tratamento estatístico multivariado têm sido utilizados para a análise de dados em avaliações geoquímicas desde a década de 1980 (MELLO et al, 1995; ØYGARD et al, 1984; TELNAES e DAHL, 1986). Mais recentemente, tais métodos passaram a ser adotados também em estudos envolvendo a caracterização de derrames de petróleo e seus derivados e na identificação de suas fontes (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 1995, 1995a; BURNS et al, 1997; CHRISTENSEN et al, 2004, 2005, 2005a; DE LUCA et al, 2004; GAGANIS e PASADAKIS, 2006; GAINES et al, 2006; HOSTETTLER et al, 2004; LAVINE et al, 1995; MUDGE et al, 2002; PEÑA-MÉNDEZ et al (2001); SANDERCOCK e DU PASQUIER, 2003; STELLA et al, 2002; STOUT et al, 2001; WANG et al, 2006; WANG e FINGAS, 2003).

A análise multivariada de dados considera que, se dois óleos são iguais, não devem ser observadas diferenças significativas, independentemente da abordagem adotada, desde que o foco fique restrito a substâncias recalcitrantes e que permitam a adequada discriminação. Com isso, a análise numérica permite que abordagens isoladas sejam descartadas, utilizando-se todos os resultados obtidos no estabelecimento de diversas R_d que, juntas, permitam apontar inequivocamente para o autor de um determinado derrame.

Em tais métodos, também chamados métodos de análise exploratória, os dados são processados e apresentados graficamente. Estes gráficos demonstram tendências ou agrupamentos nos dados que, em geral, permitem distinguir objetos ou grupos similares.

Dentre as técnicas mais comuns para a análise exploratória de dados (EDA) encontram-se a análise de componentes principais (PCA) e a análise hierárquica de agrupamentos (HCA).

3.1 – Análise de componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) é um método de compressão de dados baseado na correlação entre variáveis. Seu objetivo é agrupar aquelas variáveis que estão correlacionadas, transformando as variáveis originais em um novo conjunto de variáveis, que concentram a informação relevante em um número reduzido de dimensões, cujo ruído ou informação irrelevante compõem as variáveis remanescentes (MILLER e MILLER, 2002). Portanto, o objetivo da PCA é reduzir a dimensionalidade efetiva dos dados geoquímicos a poucos componentes que melhor explicam a variação nos dados. As novas variáveis são chamadas autovetores, que podem ser encaradas como um conjunto de eixos ortogonais. Estas variáveis, também chamadas componentes principais, são combinações lineares das variáveis originais. Os relacionamentos entre as amostras não são mudados por esta transformação. Os novos eixos são ordenados pela quantidade de informação que contêm, permitindo visualizar graficamente as diferenças mais significativas entre amostras usando um gráfico bidimensional ou tridimensional, ao invés de um gráfico n-dimensional. Nestes gráficos, chamados gráficos de dispersão ou “scatter plots”, a distância visual entre os pontos é uma medida da similaridade entre as amostras, ou seja, quanto mais próximos estiverem os pontos que representam as amostras, maior a similaridade as mesmas (STOUT et al, 2001). Na PCA, a maior dispersão dos pontos no espaço multidimensional das variáveis coincide com a direção da primeira componente principal (PC_1). A direção do segundo vetor (PC_2) é a maior dispersão dos pontos que é ortogonal à direção de PC_1 . Portanto, um gráfico de PC_1 versus PC_2 , representa a melhor separação bidimensional das amostras em grupos genéticos, viabilizando a comparação entre as amostras num simples gráfico bidimensional. O plano dos vetores da primeira e segunda componentes principais possui maior conteúdo informativo que qualquer outra projeção bidimensional dos dados. A soma das variâncias de PC_1 e PC_2 quantifica a fração da informação total capturada por suas projeções (MILLER e MILLER, 2002; PETERS et al, 2005; STOUT et al, 2001).

3.2 – Análise hierárquica de agrupamentos (HCA)

Na HCA as distâncias entre objetos (amostras ou variáveis) no conjunto de dados são calculadas e comparadas, sendo tipicamente apresentadas por meio de um dendrograma, o

qual consiste de uma classificação hierárquica destes objetos que permite a visualização de grupos dentro de um conjunto de dados no espaço bidimensional. É um método utilizado para dividir um grupo de objetos em uma série de classes, de modo que objetos similares se encontrem numa mesma classe (MASSART et al, 1997; MILLER e MILLER, 2002).

O método considera que cada objeto forma um agrupamento de tamanho unitário e compara as distâncias entre eles em um espaço n-dimensional com coordenadas (x_1, x_2, \dots, x_n) e (y_1, y_2, \dots, y_n) . Pode ser utilizada a medida da distância Euclidiana, definida pela equação 3.1:

$$d = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_n - y_n)^2} \quad (3.1)$$

São calculadas as distâncias de todos os objetos entre si. Os dois objetos que se encontrem mais próximos se unem para formar um novo ponto. As distâncias entre os objetos são novamente comparadas e são combinados os objetos que se encontrem mais próximos. Este procedimento se repete de forma seqüencial até que todos os pontos sejam agrupados hierarquicamente em função de suas distâncias, de forma a se obter uma matriz de distâncias, cujos elementos são úteis para calcular a similaridade entre objetos. Para quaisquer dois objetos “k” e “l”, o índice de similaridade é definido pela equação 3.2 como:

$$S_{kl} = 100 \times (1,0 - d_{kl}/d_{m\acute{a}x}), \quad (3.2)$$

Onde S_{kl} é a similaridade entre dois objetos do conjunto de dados, expressa em porcentagem de similaridade; $d_{m\acute{a}x}$ é a máxima distância observada entre dois objetos quaisquer do conjunto de dados; e d_{kl} é a distância Euclidiana entre os objetos “k” e “l” (MILLER e MILLER, 2002). Quanto maior S_{kl} , menor a distância entre “k” e “l”, logo S_{kl} reflete diretamente a similaridade entre esses dois pontos.

3.3 – Processamento dos dados para a análise numérica

Independentemente do tipo de análise a ser aplicada, deve-se decidir pelo pré-processamento ou não dos dados originais. O pré-processamento é um procedimento comum a fim de que cada variável possua a mesma contribuição relativa para a distinção entre objetos. Isso resulta em igual peso ou significância para diferentes parâmetros em análise (MILLER e MILLER, 2002; PETERS et al, 2005). A padronização em coluna é a transformação mais utilizada (MASSART et al, 1997). Consiste numa operação de pré-processamento em que se

transformam os dados geoquímicos originais numa variável transformada z , conforme a equação 3.3, subtraindo-se do valor calculado para cada R_d de uma dada amostra (x_i) o valor médio desta R_d para todas as amostras (\bar{X}). O resultado é dividido pelo seu correspondente desvio-padrão ($s\bar{X}$).

$$z = (x_i - \bar{X}) / s\bar{X} \quad (3.3)$$

Com isto, obtêm-se uma tabela de dados transformados, com pesos iguais para diferentes parâmetros, resultando em variáveis balanceadas, com média zero e variância 1 (PETERS et al, 2005). O pré-processamento evita que variáveis medidas em unidades diferentes apresentem uma variância muito grande, o que poderia mascarar a análise realizada.

3.4 – Escolha das R_d a serem utilizadas no tratamento multivariado de dados

A avaliação das razões de diagnóstico a serem utilizadas na análise numérica permite a obtenção de resultados de melhor qualidade, visto que possibilita, por meio da avaliação da precisão analítica e do impacto de eventuais heterogeneidades das amostras, eliminar do tratamento de dados aquelas razões de diagnóstico consideradas imprecisamente medidas ou que tenham sido afetadas, no caso de um derrame, por uma eventual intemperização da amostra em análise, por exemplo (STOUT et al, 2001) e que se constituiriam em “outliers”. Somente aquelas razões que puderem ser precisamente medidas devem ser utilizadas para comparar as amostras do derrame com as das fontes suspeitas, sob pena de haver comprometimento da capacidade de correlacionar as amostras entre si (DALING et al, 2002).

STOUT et al (2001) propuseram uma estratégia para avaliação de R_d , utilizando o cálculo do desvio-padrão relativo (RSD) a partir de análises em triplicata (preferencialmente entre as amostras do derrame), permitindo identificar aquelas razões que não são afetadas pela heterogeneidade da amostra e pela precisão analítica. A equação 3.4 apresenta o cálculo do RSD, onde \bar{X} = média do resultado obtido para uma dada R_d e $s\bar{X}$ = desvio-padrão das observações em torno da média.

$$RSD(\%) = 100 * s\bar{X} / \bar{X} \quad (3.4)$$

Conforme o protocolo apresentado por STOUT et al (2001), somente são utilizadas na análise multivariada aquelas R_d cujo RSD seja $\leq 5\%$. DALING et al (2002), em sua proposta de revisão da metodologia NORDTEST para identificação de derrames de óleos, adotaram com ligeiras modificações o protocolo proposto por STOUT et al (2001), adotando a utilização daquelas R_d cujo RSD seja de até 10%.

Recentemente, CHRISTENSEN et al (2004) propuseram uma evolução neste conceito, por meio da determinação do RSD entre as amostras em replicata do derrame e entre as amostras obtidas de fontes suspeitas. Deste modo, são utilizadas na análise numérica aquelas R_d que mais contribuem para a diferenciação entre as amostras, considerando ainda a precisão analítica dos resultados. O cálculo da capacidade de discriminação (C_d) para uma determinada R_d é efetuado conforme a equação 3.5, onde RSD_d é o desvio-padrão relativo entre as amostras do óleo derramado e RSD_s é o desvio-padrão relativo entre as amostras obtidas de fontes suspeitas.

$$C_d = RSD_s / RSD_d \quad (3.5)$$

Com a utilização da equação 3.5, só são utilizadas na análise numérica aquelas R_d cujos resultados apresentam elevada variação entre as amostras obtidas de fontes suspeitas e pequena variação – que permitiram uma medição precisa – entre as amostras do derrame.

A modificação proposta e utilizada com sucesso por CHRISTENSEN et al (2004) permite eliminar um número crescente de R_d da análise numérica. A adoção deste procedimento requer contudo uma análise mais aprofundada, pois quanto maior for o valor da C_d estabelecido como limite mínimo para aceitação de uma determinada R_d na análise numérica (ponto de corte), menos R_d serão utilizadas, o que pode conduzir a resultados equivocados. Com isso, a escolha do valor ótimo para a C_d deve evitar situações extremas. Numa situação limite, em que se estabeleça um valor absurdamente elevado para a C_d , somente uma ou poucas variáveis seriam utilizadas na análise numérica, descaracterizando a finalidade da análise multivariada e decidindo-se pela autoria do derrame com base em poucos parâmetros. Mesmo sem atingir-se a situação extrema de eliminação de muitas R_d indiscriminadamente, pode-se acabar omitindo informação importante para a determinação do “fingerprint” do óleo em análise. Por isso, a eliminação de uma R_d deve ser precedida de uma avaliação criteriosa, caso a caso. Para contornar este problema, CHRISTENSEN et al (2004) propuseram a eliminação crescente daquelas R_d que apresentem menores valores para C_d , podendo-se realizar o cálculo numérico sequencial até que os dados sejam resolvidos.

4. METODOLOGIA

No presente trabalho foram realizadas análises químicas de um derrame ocorrido na Baía de São Marcos, município de São Luís, Estado do Maranhão, em setembro de 2005. O objetivo deste estudo foi estabelecer a caracterização do óleo derramado, investigando a sua natureza e identificando a sua fonte dentre diversos suspeitos – embarcações que trafegaram pela área de interesse no período considerado como janela de ocorrência do derrame, por meio de análises por CG-DIC, CG-EM, razão isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do teor de alguns metais (Ni e V).

As correlações se deram com base na inspeção dos cromatogramas por CG-DIC, de onde foram obtidos os perfis de distribuição molecular de alcanos lineares, isoprenóides e da MCNR; e por CG-EM, de onde foram obtidos os perfis de distribuição molecular de alguns HPAs e dos biomarcadores saturados e aromáticos, permitindo assim o estabelecimento de diversas razões de abundância entre os compostos identificados, que foram utilizadas para identificar a autoria do episódio em estudo. As análises dos teores de Níquel e Vanádio e de determinação da razão isotópica de ^{13}C foram utilizadas na caracterização do derrame e como ferramentas acessórias na identificação da fonte. Adicionalmente, realizou-se um tratamento utilizando ferramentas de estatística multivariada, com vistas a efetuar uma análise global de similaridade entre os diversos óleos.

Neste estudo de caso, nenhuma amostra foi retirada da seqüência analítica, mesmo se descartada como provável fonte do derrame em alguma etapa da mesma.

4.1 – Descrição das amostras

As amostras foram coletadas em setembro de 2005, após um derrame de óleo nas praias de São Marcos, Calhau e do Meio, todas localizadas na Baía de São Marcos, município de São Luís – MA. O conjunto de amostras constitui-se de quatorze frascos contendo óleo coletado de nove embarcações suspeitas e uma amostra da areia de praia, impregnada com o óleo derramado.

A tabela 4.1 apresenta as características gerais e identificação de cada amostra. As fontes suspeitas tiveram seus nomes reais substituídos por nomes não relacionados a nenhuma embarcação envolvida no derrame ocorrido na Baía de São Marcos, de forma a respeitar a confidencialidade dos envolvidos e evitando possíveis questionamentos, visto que o objetivo deste trabalho é acadêmico. As amostras AET01 a AET14 constituem-se de óleos obtidos de

embarcações suspeitas de terem ocasionado o derrame. A amostra AET15 constitui-se de uma única amostra do óleo coletada na areia da praia de São Marcos.

Tabela 4.1 – Descrição das amostras analisadas

CÓDIGO	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS
AET01	NG ALFA – óleo.
AET02	NG BRAVO - óleo.
AET03	NG ALFA - óleo com presença de água.
AET04	NM DELTA - óleo.
AET05	NM ECCHO - óleo.
AET06	NT FOXTROT - óleo.
AET07	BTC GOLF - óleo com presença de água.
AET08	BTC GOLF - óleo.
AET09	EB ÍNDIA - óleo.
AET10	EB ÍNDIA - óleo com presença de água.
AET11	NG KILO - óleo.
AET12	NG KILO - óleo com presença de água.
AET13	EB MIKE - óleo (borra sólida).
AET14	EB MIKE - óleo com presença de água e solvente.
AET15	Areia de praia impregnada com o óleo derramado.

4.2 – Descrição do procedimento experimental

4.2.1 – Solventes e reagentes

Para a extração, secagem e fracionamento dos óleos foram utilizados os seguintes solventes e reagentes como recebidos, sem posterior purificação:

- Diclorometano Absolv 4L, ref. DA-1431, marca Tedia;
- n-hexano 95% Pesticide 4L, ref. HP-1723, marca Tedia;
- Xileno ACS 4L, ref. XR 2250, marca Tedia;
- Sílica-Gel porosidade 60A°, pH 6,5-7,5 densidade 0,5g/ml 65-250 mesh, 500-600 m²/g, marca Sorbent Technologies; e
- Sulfato de Sódio anidro P.A., marca ISO FAR.

4.2.2 – Materiais de referência

A análise das amostras por CG-DIC utilizou como referência o óleo AEN0026, gentilmente disponibilizado pela empresa HRT & Petroleum LTDA. Este óleo consiste de uma amostra de petróleo bruto não biodegradado que se prestou à identificação dos alcanos lineares e isoprenóides principais (Pristano e Fitano) presentes nas amostras analisadas.

A análise das amostras por CG-EM se deu pela determinação das alturas dos diversos picos detectados, identificados por comparação dos tempos de retenção das amostras em análise com informações constantes de um banco de dados de informações de óleos, também disponibilizadas pela empresa HRT & Petroleum LTDA. para a realização deste trabalho. A identificação dos perfis de hidrocarbonetos (whole oil) e de biomarcadores individuais nas amostras se deu, portanto, por comparação dos tempos de retenção cromatográficos e perfis de íons característicos dos diversos hidrocarbonetos presentes nas amostras e óleos de referência.

A análise das amostras por EMRI utilizou o óleo 1-RJS-359 como padrão secundário, com $\delta^{13}\text{C} = -24,20 \text{‰}$ versus PDB.

A análise das amostras quanto aos teores de níquel e vanádio utilizou soluções-padrão obtidas a partir do padrão multi-elemento Conostan S-21 (Conoco Inc., EUA), utilizado para análise de metais em óleos.

4.2.3 – Vidraria e equipamentos

Todo o tratamento das amostras por via úmida se deu com a utilização de vidraria comum em laboratório, tais como copos de béquer, colunas cromatográficas e bastões de vidro, os quais, depois de lavados com água e detergente, eram enxaguados em água destilada, secos em estufa (80°C) e rinsados por duas vezes com 10 ml de solução de n-hexano/diclorometano 3:1. Foram ainda utilizados e descartados após o seu uso: pipetas do tipo Pasteur, vials de vidro transparente de 2ml com tampas de plástico (septo em teflon) e inserts de vidro transparente de 200 μl .

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- balança analítica marca AND (EUA), modelo HA 200A, resolução 0,001g;
- cromatógrafo a gás Agilent (EUA) modelo 6890 (dotado de injetor automático), com injeção nos modos split/splitless e detector de ionização em chama.

- cromatógrafo a gás Agilent modelo 6890 (dotado de injetor automático), com injeção nos modos split/splitless; acoplado a um espectrômetro de massas modelo Agilent 5973, com fonte iônica por impacto de elétrons e analisador de massas tipo quadrupolo;
- evaporador modelo Turbovap 500, marca Caliper Life Sciences (EUA);
- espectrômetro de emissão atômica – Plasma 1000, Perkin Elmer Instruments (EUA) equipado com nebulizador ultra-sônico U-5000, AT⁺ - CETAC Technologies Inc. (EUA);
- analisador Elementar – Flash EA 112 ThermoFinnigan (EUA); e
- espectrômetro de massas IRMS Finnigan MAT 252 ThermoFinnigan (EUA).

4.2.4 – Preparo das soluções de trabalho

A solução de n-hexano/diclorometano 3:1 foi preparada por adição de uma parte (em volume) de diclorometano a três partes (em volume) de n-hexano, com posterior homogeneização.

4.2.5 – Preparo das amostras para análise

As amostras a serem analisadas foram submetidas a procedimentos distintos de preparo. Com exceção da amostra do derrame, que consistia de areia de praia impregnada com óleo, todas as amostras eram mais ou menos fluídas e alguns frascos de coleta continham água. Os seguintes procedimentos foram adotados:

a) extração da amostra do derrame. A amostra do derrame foi obtida por extração da areia de praia impregnada com óleo, em procedimento similar ao adotado por KAPLAN et al (2001): cerca de 30g da amostra de areia foram misturados a 20 g de sulfato de sódio anidro, com o objetivo de reter a água porventura presente, e então extraídos seqüencialmente três vezes por ultra-som, utilizando cerca de 50 ml de diclorometano como solvente. Após a separação do solvente (contendo o extrato) da areia por centrifugação, o extrato obtido foi concentrado até 5ml, utilizando-se um evaporador.

b) Preparo das amostras para análise “Whole Oil”. As amostras dos óleos a serem analisados por CG-DIC foram preparadas por diluição de cerca de 50-100 mg de amostra de cada fonte suspeita em 1 ml de n-hexano sem tratamento posterior, obtendo-se a amostra para injeção. A amostra do derrame foi preparada da mesma forma que as demais, partindo-se do extrato obtido pelo procedimento descrito no item anterior.

c) Fracionamento das amostras. As amostras a serem submetidas à análise de biomarcadores no cromatógrafo a gás – espectrômetro de massas foram preparadas por

diluição de cerca de 50-100 mg de amostra de cada fonte suspeita e do extrato da amostra do derrame em n-hexano e, a seguir, fracionadas por cromatografia líquida em coluna, em que se utilizou colunas de vidro com cerca de 1,2 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento, preenchidas com 20 gramas de sílica-gel e 1 grama de sulfato de sódio anidro (adicionado no topo da coluna) para reter a umidade das amostras.

A eluição da fração de hidrocarbonetos saturados de cada amostra foi efetuada com a passagem de 40 ml de n-hexano pela coluna contendo o óleo. A fração de aromáticos foi obtida em operação subsequente em que foram percolados 40 ml de solução de n-hexano/diclorometano 3:1. Ambas as frações foram levadas à secura no evaporador e pesadas em balança analítica, de forma a poder-se avaliar a recuperação da amostra no processo de extração e fracionamento. Feito isso, cada vial contendo a sua respectiva amostra foi avolumado até 200 µl, sendo então reservado até a análise por CG-EM.

4.2.6 – Procedimentos analíticos

4.2.6.1 – Procedimentos para análise das amostras por CG-DIC

A análise das amostras do derrame e das fontes suspeitas quanto ao perfil de n-alcanos, de isoprenóides (Pristano e Fitano) e da mistura complexa não resolvida (MCNR) se deu com a utilização do cromatógrafo a gás Agilent modelo 6890, segundo procedimento baseado na Norma EPA 8015B. A separação cromatográfica foi realizada através de uma coluna capilar de sílica fundida recoberta com filme de 100% metil-polisiloxano (DB-1), não polar, com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura de filme. A detecção se deu por meio de um detector de ionização com chama de hidrogênio-ar. Foi utilizado hélio como gás carreador, com uma razão de divisão de 5:1, vazão no divisor de 7,5 ml/min e pressão na entrada da coluna de 16,31 psi. Foi injetado 1 µl de amostra na coluna. A temperatura inicial da coluna foi de 50°C, variando a uma taxa de 6°C/min até 310°C, seguindo-se uma isoterma de 10 min, perfazendo um tempo total de 53,33 min por corrida. A temperatura do injetor foi de 310°C e a temperatura do detector foi de 280°C.

A determinação das intensidades relativas de cada substância presente se deu com base na altura de cada pico detectado, calculadas pelo software do equipamento. A identificação de cada pico se deu por comparação dos tempos de retenção de cada substância presente nas amostras com aqueles já caracterizados na amostra do óleo de referência. A seguir, foram determinadas as razões Pristano/Fitano, Pristano/n-C₁₇, Fitano/n-C₁₈, n-C₂₀/n-C₂₅, n-C₂₈/n-C₃₀ e n-C₂₅/n-C₃₀, utilizadas para comparação entre as amostras.

4.2.6.2 – Procedimentos para análise de Níquel e Vanádio

A determinação dos teores de níquel e vanádio nas amostras se deu em procedimento similar ao descrito por BROWN (1983), em conformidade com norma ASTM D5708a (1995), pela determinação de metais em amostras de óleo por diluição direta com solvente.

O preparo das amostras se deu pela pesagem de aproximadamente 1 mg de óleo e diluição direta em Xileno.

As soluções de referência foram preparadas utilizando o padrão Conostan S-21, obtidas por diluição em solução previamente preparada contendo 1:10 (em peso) de Óleo Base diluído em Xileno. A utilização de Óleo Base teve por objetivo eliminar variações na viscosidade das soluções, que poderiam ocasionar erros nas análises.

Todas as amostras foram analisadas em triplicata, com a utilização do espectrômetro de emissão Atômica Plasma 1000, equipado com nebulizador ultra-sônico. Foram utilizadas as seguintes condições de análise: Linhas analíticas: Ni (I): 231,604 nm (LD = 0,010 mg/kg) e V (II): 292,402 nm (LD = 0,002 mg/kg); o fluxo de Argônio foi de 15 l/min no plasma, com injeção de 1,0 l/min de amostra; e rádio Frequência de 27,12 MHz.

Os teores de Níquel e Vanádio nas amostras foram determinados por regressão linear com as curvas-padrão obtidas das soluções de referência.

4.2.6.3 – Procedimentos para a determinação da razão isotópica do Carbono

Foi utilizada a determinação do $\delta^{13}\text{C}$ “whole oil”, sem promover a separação cromatográfica dos óleos analisados. A medida da composição isotópica das amostras iniciou-se pela pesagem de aproximadamente 0,2 mg de cada amostra em cápsulas de estanho. A seguir, a amostra foi convertida a CO_2 em um sistema de combustão composto pelo Analisador Elemental – Flash EA 112 e a razão isotópica foi determinada através do acoplamento com um espectrômetro de massas FINNIGAN MAT 252. Todas as amostras foram analisadas em triplicata e os resultados foram expressos em termos do intervalo de confiança em torno da média. Foi adotado o procedimento descrito a seguir:

- oxidação da amostra em um reator de combustão (com recheio de Cr_2O_3 e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}$) mantido a 900°C onde, através do fluxo de hélio temporariamente enriquecido com oxigênio, a amostra sofre oxidação. São formados CO_2 , N_2 , H_2O e óxidos de nitrogênio, os quais são reduzidos a N_2 ao passarem pelo forno de redução, mantido à temperatura de 680°C (com recheio de CuO e Cu). A água é absorvida em anidrólio ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$).
- A seguir o CO_2 e o N_2 , são carreados por hélio através de uma coluna cromatográfica e

separados. A fração de CO₂ segue para um espectrômetro de massas, onde ocorre a ionização do CO₂ e o monitoramento dos íons moleculares do ¹²CO₂ (*m/z* 44) e do ¹³CO₂ (*m/z* 45).

- A razão isotópica ¹³C/¹²C é determinada através da determinação das intensidades relativas dos dois picos observados.

4.2.6.4 – Procedimentos para análise de saturados e aromáticos por CG-EM

Para análise das frações de saturados e aromáticos utilizou-se o cromatógrafo Agilent modelo 6890 acoplado ao espectrômetro de massas modelo Agilent 5973, equipado com uma coluna capilar de sílica recoberta com 95% metil – 5% fenil-polisiloxano (DB-5MS), com 60m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura de filme.

Somente a amostra do óleo derramado foi analisada em triplicata por CG-EM, conforme recomendado por DALING et al (2002) e STOUT et al (2001). As amostras AET16 e AET17, obtidas a partir da amostra de areia impregnada com óleo, constituem-se de replicatas da amostra AET15, utilizadas para avaliar a variabilidade analítica dos resultados.

A escolha dos íons a serem monitorados no espectrômetro de massas se deu por meio de consulta às tabelas de compostos utilizados em estudos de derramamentos de óleo no mar e de Geoquímica Orgânica. Tais tabelas apresentam as diversas substâncias a serem monitoradas, incluídas as famílias de hopanos, esteranos, esteróides triaromáticos e HPAs, com seus respectivos homólogos alquilados (BARAKAT et al, 2002; BARAKAT et al, 2001; BARAKAT et al, 1999; DALING et al, 2002; DOUGLAS et al, 1996; PETERS et al, 2005; STOUT et al, 2001; WANG et al, 2006; WANG et al, 1999).

Como a maioria dos estudos acerca de derrames de óleo ou de avaliação a longo prazo de áreas impactadas envolve a determinação do perfil dos biomarcadores saturados, dos esteróides triaromáticos e dos HPAs (BARAKAT et al, 2002; BOEHM et al, 1997; CHRISTENSEN, et al, 2004; DALING et al, 2002; PETERS et al, 2005; STOUT et al, 2001; WANG et al, 2004; WANG et al, 2002), neste estudo de caso foram monitorados somente os esteróides triaromáticos. A opção de não monitorar o íon *m/z* 253 (esteróides monoaromáticos) se deu pelo fato de seus cromatogramas serem de uso mais complicado em um espectrômetro de massas de baixa resolução, utilizado neste estudo, porque tipicamente ocorre coeluição de diversos picos, o que não se dá com a utilização do íon *m/z* 231, que apresenta todos os picos bem resolvidos, à exceção dos isômeros C₂₆20R e C₂₇20S (DALING et al, 2002; FAKSNESS et al 2002; WANG et al, 2006).

As tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os íons monitorados, bem como as suas respectivas famílias características, para as frações de saturados e aromáticos.

O método utilizado para a análise da fração saturada obedeceu a seguinte programação: Temperatura inicial do forno em 55°C, mantida em isoterma por 2 min, seguindo-se uma taxa de elevação de 20°C/min até atingir a temperatura de 150°C, seguida de uma taxa de 1,5°C/min até 320°C, sendo então mantida em isoterma por 5 min, perfazendo um tempo total de 125,08 min. As temperaturas da fonte iônica e do quadrupolo foram respectivamente de 230°C e 150°C. Foram injetados 2µl de amostra, sem divisão de fluxo, com 1 ml/min de hélio, como gás carreador, e aquisição no modo SIM.

Tabela 4.2 – Famílias de íons monitorados para a fração de saturados

Íon monitorado (<i>m/z</i>)	Família de compostos monitorados
57	Alcanos normais e ramificados.
177	25-norhopanos.
191	Terpanos, Gamacerano, Oleanano, homohopanos.
205	Metil-hopanos.
217	Esteranos.
218	ββ esteranos.
231	Esteróides triaromáticos.
259	Diasteranos.

O método utilizado para análise da fração aromática obedeceu a seguinte programação: Temperatura inicial do forno em 50°C, mantida em isoterma por 2 min, seguindo-se uma taxa de elevação de 6°C/min até atingir 310°C, mantida em isoterma por 15 min, perfazendo um tempo total de 60,33 min. As temperaturas da fonte iônica e do quadrupolo foram respectivamente de 230°C e 150°C. Foram injetados 2µl de amostra sem divisão de fluxo, com 1 ml/min de hélio, como gás carreador, e aquisição no modo SIM.

Tabela 4.3 – Famílias de íons monitorados para a fração de aromáticos

Íon monitorado (<i>m/z</i>)	Família de compostos monitorados
178	Fenantreno.
184	Dibenzotiofeno.
192	Metil-fenantrenos.
198	Metil-dibenzotiofenos.
231	Esteróides triaromáticos.
245	3 e 4 metil-esteróides triaromáticos, dinosteróides triaromáticos.

As tabelas 4.4 e 4.5 apresentam os compostos monitorados nas frações de saturados e aromáticos das amostras analisadas, com seus nomes abreviados e íons monitorados.

Tabela 4.4 – Compostos monitorados por CG-EM na fração de saturados

Nome do composto	Nome abreviado	<i>m/z</i>
17 α (H)21 β (H)-25-norhopano	25Nor	177
17 α (H)21 β (H)-hopano	Hop177	177
C19 terpano tricíclico	TR19	191
C20 terpano tricíclico	TR20	191
C21 terpano tricíclico	TR21	191
C22 terpano tricíclico	TR22	191
C23 terpano tricíclico	TR23	191
C24 terpano tricíclico	TR24	191
C25 terpano tricíclico (S)	TR25A	191
C25 terpano tricíclico (R)	TR25B	191
C24 terpano tetracíclico (TET)	TET24	191
C26 terpano tricíclico (S)	TR26A	191
C26 terpano tricíclico (R)	TR26B	191
C28 terpano tricíclico (S)	TR28A	191
C28 terpano tricíclico (R)	TR28B	191
C29 terpano tricíclico (S)	TR29A	191
C29 terpano tricíclico (R)	TR29B	191
18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano	TS	191
17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano	TM	191
C30 terpano tricíclico (S)	TR30A	191
C30 terpano tricíclico (R)	TR30B	191
17 α (H)21 β (H)-28,30-bisnorhopano	H28	191
17 α (H)21 β (H)-25-norhopano	NOR25H	191
17 α (H)21 β (H)-30-norhopano (C29 Tm)	H29	191
18 α (H)-30-norneohopano (C29 Ts)	C29TS	191
15 α (Metil)17 α (H)-27-norhopano (C30 diahopano)	DH30	191
17 β (H)21 α (H)-30-norhopano (normoretano)	M29	191
18 α (H)-Oleanano (+18 β (H)-Oleanano)	OL	191
17 α (H)21 β (H)-hopano	H30	191
17 α (H)-nor-30-homohopano (C30)	NOR30H	191
17 β (H)21 α (H)-hopano (moretano)	M30	191
17 α (H)21 β (H) 22S-homohopano	H31S	191
17 α (H)21 β (H) 22R-homohopano	H31R	191
Gamacerano	GAM	191
17 α (H)21 β (H) 22S-bishomohopano	H32S	191
17 α (H)21 β (H) 22R-bishomohopano	H32R	191
17 α (H)21 β (H) 22S-trishomohopano	H33S	191
17 α (H)21 β (H) 22R-trishomohopano	H33R	191
17 α (H)21 β (H) 22S-tetrahomohopano	H34S	191

Tabela 4.4 (continuação) – Compostos monitorados por CG-EM na fração de saturados

Nome do composto	Nome abreviado	m/z
17 α (H)21 β (H) 22R-tetrahomohopano	H34R	191
17 α (H)21 β (H) 22S-pentahomohopano	H35S	191
17 α (H)21 β (H) 22R-pentahomohopano	H35R	191
C21 esterano	S21	217
C22 esterano	S22	217
13 β (H)17 α (H) 20S-colestano (diasterano)	DIA27S	217
13 β (H)17 α (H) 20R-colestano (diasterano)	DIA27R	217
13 α (H)17 β (H) 20S-colestano (diasterano)	DIA27S2	217
13 α (H)17 β (H) 20R-colestano (diasterano)	DIA27R2	217
24S-Metil-13 β (H)17 α (H) 20S-colestano (diasterano)	DIA28S	217
24R-Metil-13 β (H)17 α (H) 20S-colestano (diasterano)	DIA28SB	217
24S-Metil-13 β (H)17 α (H) 20R-colestano (diasterano)	DIA28R	217
5 α (H)14 α (H)17 α (H) 20S-colestano	C27S	217
24R-Metil-13 β (H)17 α (H) 20R-colestano (diasterano)	DIA28RB	217
5 α (H)14 β (H)17 β (H)20R-colestano + 24-Etil-13 β (H)17 α (H) 20S-colestano (diasterano)	BBD29S	217
5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20S-colestano	C27BBS	217
5 α (H)14 α (H)17 α (H) 20R-colestano	C27R	217
24-Etil-13 β (H)17 α (H) 20R-colestano (diasterano)	DIA29R	217
24-Metil-5 α (H)14 α (H)17 α (H) 20S-colestano	C28S	217
24-Metil-5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20R-colestano (+5 $\beta\alpha\alpha$)	C28BBR	217
24-Metil-5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20S-colestano	C28BBS	217
24-Metil-5 α (H)14 α (H)17 α (H) 20R-colestano	C28R	217
24-Etil-5 α (H)14 α (H)17 α (H) 20S-colestano	C29S	217
24-Etil-5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20R-colestano (+5 $\beta\alpha\alpha$)	C29BBR	217
24-Etil-5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20S-colestano	C29BBS	217
24-Etil-5 α (H)14 α (H)17 α (H) 20R-colestano	C29R	217
5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20R-colestano	C27ABBR	218
5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20S-colestano	C27ABBS	218
24-Metil-5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20R-colestano	C28ABBR	218
24-Metil-5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20S-colestano	C28ABBS	218
24-Etil-5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20R-colestano	C29ABBR	218
24-Etil-5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20S-colestano	C29ABBS	218
24-Propil-5 α (H)14 β (H)17 β (H) 20R-colestano	C30ABBR	218
13 β (H)17 α (H) 20S-colestano (diasterano)	D27S	259
13 β (H)17 α (H) 20R-colestano (diasterano)	D27R	259
24S-Metil-13 β (H)17 α (H) 20S-colestano (diasterano)	D28SA	259
24S-Metil-13 β (H)17 α (H) 20R-colestano (diasterano)	D28RA	259
24-Etil-13 β (H)17 α (H) 20S-colestano (diasterano)	D29S	259
24-Etil-13 β (H)17 α (H) 20R-colestano (diasterano)	D29R	259
C30-21R Poliprenóide Tetracíclico	C30TP1	259
C30-21S Poliprenóide Tetracíclico	C30TP2	259

Tabela 4.5 – Compostos monitorados por CG-EM na fração de aromáticos

Nome do composto	Nome abreviado	m/z
Fenantreno	PHEN	178
Dibenzotiofeno	DBT	184
3-Metil-fenantreno	3MP	192
2-Metil-fenantreno	2MP	192
9-Metil-fenantreno	9MP	192
1-Metil-fenantreno	1MP	192
4-Metil-Dibenzotiofeno	4MDBT	198
2 & 3-Metil-Dibenzotiofenos	23MDBT	198
1-Metil-Dibenzotiofeno	1MDBT	198
C20 Esteróide Triaromático	C20TA	231
C21 Esteróide Triaromático	C21TA	231
C26 20S Esteróide Triaromático	C26STA	231
C26 20R + C27 20S Esteróides Triaromáticos	C26R27STA	231
C28 20S Esteróide Triaromático	C28STA	231
C27 20R Esteróide Triaromático	C27RTA	231
C28 20R Esteróide Triaromático	C28RTA	231
C29 20R Esteróide Triaromático (24 n-propil)	C29RTA	231
C27 20S 3-Metil Esteróide Triaromático	3CS	245
C27 20S 4-Metil Esteróide Triaromático	4CS	245
C28 20S 2-Metil Esteróide Triaromático	2ES	245
C28 20S 3-Metil & C27 20R 3-Metil Esteróides Triaromáticos	3ES3CR	245
C28 20S 4-Metil & C27 20R 4-Metil Esteróides Triaromáticos	4ES4CR	245
Dinosteróide Triaromático a	D1	245
Dinosteróide Triaromático b	D2	245
C29 20S 4-Metil & C28 20R 2-Metil Esteróide Triaromático	4SS2ER	245
C28 20R 4-Metil Esteróide Triaromático	4ER	245
Dinosteróide Triaromático c	D3	245
Dinosteróide Triaromático d	D4	245
Dinosteróide Triaromático e	D5	245
C29 20R 4-Metil Esteróide Triaromático	4SR	245
Dinosteróide Triaromático f	D6	245

As tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os parâmetros utilizados nos cálculos das diversas R_d , estabelecidas para as amostras analisadas a partir dos resultados das análises por CG-EM. As R_d estabelecidas foram escolhidas tanto com base na literatura consultada quanto pela análise dos cromatogramas de massas do óleo derramado, com o objetivo de evidenciar características que permitissem identificar a embarcação autora do derrame ocorrido na baía de São Marcos.

Tabela 4.6 – Definição das R_d utilizadas (fração de saturados)

RAZÃO DE DIAGNÓSTICO	DETALHAMENTO DO CÁLCULO
TRI/Hop	$(TR19+TR20+TR21+TR22+TR23+TR24+TR25A+TR25B+TR26A+TR26B+TR28A+TR28B+TR29A+TR29B+TR30A+TR30B)/(TS+TM+H28+H29+C29TS+DH30+H30+H31R+H31S+H32R+H32S+H33R+H33R+H34S+H34R+H35R+H35S)$
Ts/(Ts+Tm)	TS/(TS+TM)
C29TS/H29	C29TS/H29
H28/(H28+H29)	H28/(H28+H29)
H28/(H28+H30)	H28/(H28+H30)
H29/(H30)	H29/(H30)
DH30/H30	DH30/H30
OL/H30	OL/H30
%OL	100xOL/(OL+H30)
M30/H30	M30/H30
M29/M30	M29/M30
$(M29+M30)/(H29+M29+H30+M30)$	$(M29+M30)/(H29+M29+H30+M30)$
GAM/H30	GAM/H30
25Nor/Hop177	25Nor/Hop177
TET24/26Tri	TET24/(TR26A+TR26B)
TR22/TR21	TR22/TR21
TR26/TR25	$(TR26A+TR26B)/(TR25A+TR25B)$
TET24/TR23	TET24/TR23
TET24/H30	TET24/H30
TR23/TRI	$TR23/(TR19+TR20+TR21+TR22+TR23+TR24+TR25A+TR25B+TR26A+TR26B+TR28A+TR28B+TR29A+TR29B+TR30A+TR30B)$
TR21/TR23	TR21/TR23
TR21/H30	TR21/H30
TR20/TR21	TR20/TR21
TR24/TR23	TR24/TR23
TR20/TR23	TR20/TR23
TR23/H30	TR23/H30
TR24/H30	TR24/H30
TR26/(TR23+TR26)	$(TR26A+TR26B)/(TR23+TR26A+TR26B)$
TR23/(TR23+Tm)	TR23/(TR23+TM)
ETR	$(TR28A+TR28B+TR29A+TR29B)/(TR28A+TR28B+TR29A+TR29B+TS)$
TS/H30	TS/H30
TM/H30	TM/H30

Tabela 4.6 (continuação) – Definição das R_d utilizadas (fração de saturados)

RAZÃO DE DIAGNÓSTICO	DETALHAMENTO DO CÁLCULO
GAM/H31R	GAM/H31R
H29/H30	H29/H30
H35/H34(S)	H35S/H34S
H35/H30	(H35S+H35R)/H30
H31R/H30	H31R/H30
H31S/(S+R)	H31S/(H31S+H31R)
H32S/(S+R)	H32S/(H32S+H32R)
H31/H31-H35 (S+R)	(H31S+H31R)/(H31S+H31R+H32S+H32R+H33S+H33R+H34S+H34R+H35S+H35R)
H32/H31-H35 (S+R)	(H32S+H32R)/(H31S+H31R+H32S+H32R+H33S+H33R+H34S+H34R+H35S+H35R)
H33/H31-H35 (S+R)	(H33S+H33R)/(H31S+H31R+H32S+H32R+H33S+H33R+H34S+H34R+H35S+H35R)
H34/H31-H35 (S+R)	(H34S+H34R)/(H31S+H31R+H32S+H32R+H33S+H33R+H34S+H34R+H35S+H35R)
H35/H31-H35 (S+R)	(H35S+H35R)/(H31S+H31R+H32S+H32R+H33S+H33R+H34S+H34R+H35S+H35R)
Est/Hop	(DIA27S+DIA27R+DIA27S2+DIA27R2+DIA28S+DIA28SB+DIA28R+DIA28RB+C27S+BBD29S+C27BBS+C27R+DIA29R+C28S+C28BBR+C28BBS+C28R+C29S+C29BBR+C29BBS+C29R)/(TS+TM+H28+H29+C29TS+DH30+H30+H31R+H31S+H32R+H32S+H33R+H33R+H34S+H34R+H35R+H35S)
S21/S22	S21/(S21+S22)
C29 20S/(20S+20R) est	C29AAS/(C29AAS+C29AAR)
C29 bb/(aa+bb) est	(C29BBR+C29BBS)/(C29S+C29BBR+C29BBS+C29R)
27/29ABB218	(C27ABBS+C27ABBR)/(C29ABBS+C29ABBR)
28/29ABB218	(C28ABBS+C28ABBR)/(C29ABBS+C29ABBR)
DIA/REG Col	(DIA27S+DIA27R)/(C27S+C27R)
27/(27-29)ABB218	(C27ABBS+C27ABBR)/[(C27ABBS+C27ABBR)+(C28ABBS+C28ABBR)+(C29ABBS+C29ABBR)]
28/(27-29)ABB218	(C28ABBS+C28ABBR)/[(C27ABBS+C27ABBR)+(C28ABBS+C28ABBR)+(C29ABBS+C29ABBR)]
29/(27-29)ABB218	(C29ABBS+C29ABBR)/[(C27ABBS+C27ABBR)+(C28ABBS+C28ABBR)+(C29ABBS+C29ABBR)]
C30/(27:30)ABB218	C30ABBR/[(C27ABBS+C27ABBR)+(C28ABBS+C28ABBR)+(C29ABBS+C29ABBR)+C30ABBS]
(S21+S22)/(C27+C28+C29)	(S21+S22)/(DIA27S+DIA27R+DIA28S+DIA28SB+DIA28R+DIA28RB+C27S+BBD29S+C27BBS+C27R+DIA29R+C28S+C28BBR+C28BBS+C28R+C29S+C29BBR+C29BBS+C29R+DIA27R2+DIA27S2)
C29 BBS/(AAR+BBS)	C29BBS/(C29AAR+C29BBS)
C30TP/DIA 259	(C30TP1+C30TP2)/(C30TP1+C30TP2+D27S+D27R+D28SA+D28RA+D29S+D29R)

Tabela 4.7 – Definição das R_d utilizadas (fração de aromáticos)

RAZÃO DE DIAGNÓSTICO	DETALHAMENTO DO CÁLCULO
1/9MP	1MP/9MP
2/1MP	2MP/1MP
3/2MP	3MP/2MP
MPI	$1,5x(2MP + 3MP)/(PHEN + 1MP + 9MP)$
1MDBT/DBT	1MDBT/DBT
23MDBT/DBT	23MDBT/DBT
1/4 MDBT	1MDBT/4MDBT
DBT/PHEN	DBT/PHEN
PHEN/MPH	$PHEN/(3MP+2MP+9MP+1MP)$
26TAS	$C26STA/(C26STA+C27RTA+C28RTA+C29RTA)$
27TAS	$C27RTA/(C26STA+C27RTA+C28RTA+C29RTA)$
28TAS	$C28RTA/(C26STA+C27RTA+C28RTA+C29RTA)$
29TAS	$C29RTA/(C26STA+C27RTA+C28RTA+C29RTA)$
TA(I)/(I+II)	$(C20TA+C21TA)/(C20TA+C21TA+C26STA+C26R27STA+C28STA+C27RTA+C28RTA+C29RTA)$
TA20	$C20TA/(C20TA+C27RTA)$
TA21	$C21TA/(C21TA+C28RTA)$
20/21TA	$TA20/(TA20+TA21)$
C26STA/C20TA	C26STA/C20TA
C27RTA/C21TA	C27RTA/C21TA
C26STA/C28STA	C26STA/C28STA
C27RTA/C28RTA	C27RTA/C28RTA
C4/(C3+C4) MSTER TA	$(4CS+4ER+4SR)/(3CS+4CS+4ER+4SR)$
3/4 Me TA	3ES3CR/4ES4CR
dino TA/4aMe	$(D1+D2+D3+D4+D5+D6)/(D1+D2+D3+D4+D5+D6+4SR)$
All dino TA	$(D1+D2+D3+D4+D5+D6)/(D1+D2+D3+D4+D5+D6+3ES3CR+4ES4CR+4SS2ER+4ER + 4SR)$

4.2.7 – Critério adotado para o tratamento multivariado dos dados

Neste estudo adotou-se como ferramentas para o tratamento multivariado dos dados obtidos na determinação das diversas R_d , a Análise de Componentes Principais (PCA), como adotado anteriormente por BURNS et al (1997); CHRISTENSEN et al (2004), CHRISTENSEN et al (2005), HOSTETTLER et al (2004), PETERS et al (2005), STELLA et

al (2002) e STOUT et al (2001); e a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA), como adotado anteriormente por HOSTETTLER et al (2004) e MENICONI et al (2002). Ambas abordagens são válidas no estabelecimento de relações entre amostras e para agrupá-las de acordo com a sua similaridade, conforme descrito no capítulo 3.

Com o objetivo de aumentar a capacidade de discriminação da análise multivariada, adotou-se, antes do tratamento multivariado propriamente dito, o pré-processamento dos dados obtidos, por meio da padronização em coluna das diversas R_d , descrito por MASSART et al (1997); MILLER e MILLER (2002) e PETERS et al (2005) e apresentado no capítulo 3. Foi ainda utilizado o critério de seleção de R_d por sua capacidade de discriminação, conforme proposto por CHRISTENSEN et al (2004) e também apresentado no capítulo 3.

4.2.8 – Tratamento dos dados obtidos com as R_d estabelecidas

O tratamento multivariado das diversas R_d desenvolvidas foi realizado com a versão 3.13 do software MVSP (Multi-Variate Statistical Package), desenvolvido por Kovach Computing Services, cuja versão de avaliação encontrava-se disponível na Internet no endereço <http://www.kovcomp.co.uk> em 01/02/2007. Com o software MVSP foram realizadas as análises dos dados por PCA e HCA, bem como obtidos diversos gráficos de dispersão, tanto das componentes principais calculadas quanto das diversas R_d consideradas.

A preparação dos dados para as análises numéricas se deu com o uso do software MS Excel, que permitiu a organização das diversas R_d em tabelas, de forma a obedecer a formatação de álgebra matricial utilizada pelo software MVSP.

Foi ainda utilizada a versão 4.1.1 do software Triplot, desenvolvido por Todd A. Thompson e Steve J. Baedke, Universidade de Indiana – Estados Unidos da América, para a obtenção de diagramas ternários, cuja versão freeware encontrava-se disponível na Internet no endereço <http://mypage.iu.edu/~tthomps/programs/> em 01/02/2007.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das análises efetuadas. A avaliação das amostras se deu pela caracterização da amostra do derrame e sua comparação com quatorze amostras de óleo obtidas de nove embarcações suspeitas, visando relacionar o derrame ao seu autor por meio de parâmetros geoquímicos utilizados no estabelecimento de correlações entre óleos. Posteriormente, foi realizado tratamento multivariado dos resultados das análises, quando o óleo derramado foi novamente comparado aos óleos recolhidos das embarcações suspeitas sob a ótica deste tipo de tratamento de dados. Trabalhou-se com duas possibilidades: (i) pelo menos uma embarcação dentre as suspeitas seria autora do derrame; e (ii) nenhuma embarcação, dentre as suspeitas, teria ocasionado o derrame. Os cromatogramas das amostras analisadas, obtidos por CG-DIC e CG-EM (íons m/z 191 e 217), são apresentados ao final deste capítulo, nas figuras 5.40 a 5.56.

5.1 – Determinação do perfil de parafinas por CG-DIC

A análise por CG-DIC consistiu de uma avaliação inicial das amostras para caracterizar o óleo derramado (se óleo bruto ou um produto refinado) e descartar embarcações suspeitas que obviamente não geraram o derrame. Foi efetuada comparação visual dos cromatogramas para observar a distribuição de n-alcenos e o perfil da MCNR. Foram ainda determinadas razões entre as intensidades relativas de Pristano, Fitano, n-C₁₇ e n-C₁₈, obtidas com base na altura relativa dos picos desses quatro hidrocarbonetos, bem como as intensidades relativas entre outros alcanos lineares, com ênfase para n-C₂₀, n-C₂₅, n-C₂₈ e n-C₃₀, menos susceptíveis aos efeitos da intemperização.

A amostra AET15, coletada do derrame, apresentou como característica básica o empobrecimento em hidrocarbonetos mais leves, conforme pode ser observado em seu cromatograma, apresentado na figura 5.1, condizente com um óleo bruto levemente intemperizado. Da sua inspeção visual, observou-se que:

- A amostra apresenta picos resolvidos a partir de n-C₁₁, identificados positivamente até n-C₃₉, com a presença de MCNR caracterizada pela elevação quase linear da linha de base do cromatograma a partir do tempo de retenção de aproximadamente 10 minutos, atingindo o máximo entre 43 e 44 minutos de eluição;

- A amostra apresenta picos de Pristano e Fitano menos intensos que os dos alcanos n-C₁₇ e n-C₁₈, o que confirma tratar-se de um óleo ligeiramente intemperizado;

- Observam-se ainda inúmeros picos não identificados, possivelmente oriundos da presença de hidrocarbonetos cíclicos e ramificados; e
- A amostra apresenta picos resolvidos até cerca de 51 minutos de eluição.

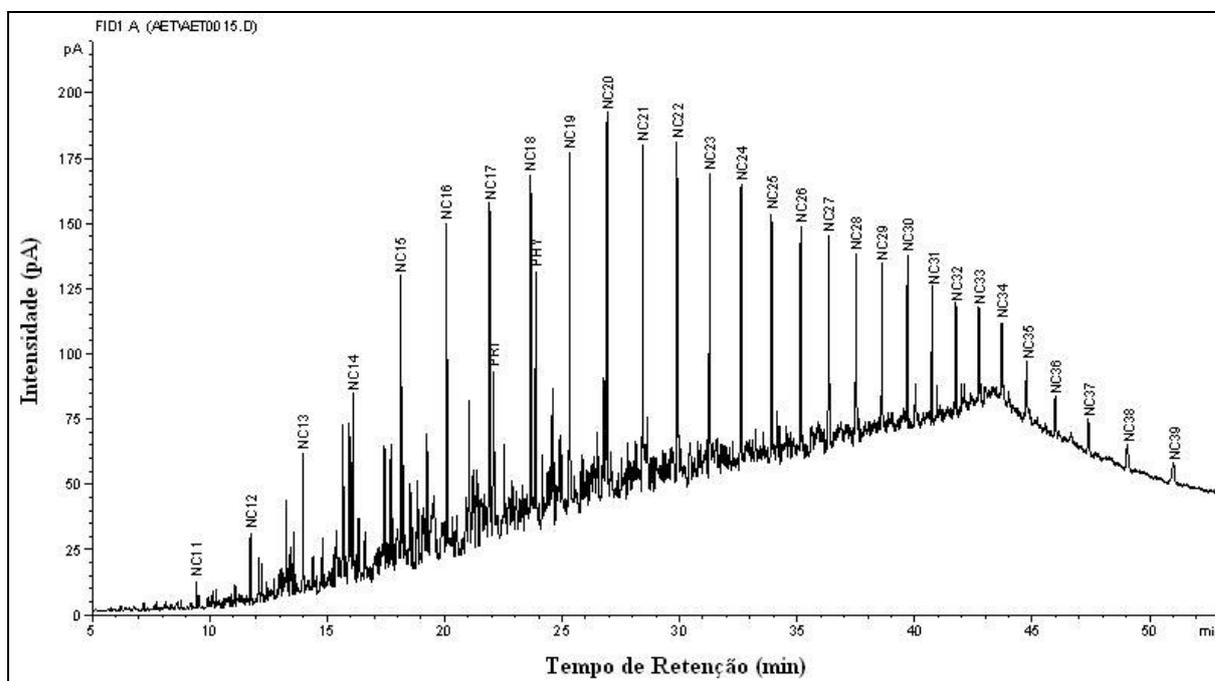


Fig. 5.1 – Cromatograma do óleo derramado em São Luís, obtido por CG-DIC (AET15).

Da comparação visual com as demais amostras, cujos cromatogramas encontram-se nas figuras 5.40 a 5.56, apresentadas ao final deste capítulo, observa-se que:

- A amostra AET01 apresenta elevação da linha de base a partir de 10 minutos de eluição, com máximo entre 23 e 27 minutos, portanto não concordando com a amostra AET15 neste quesito. Além disso, a amostra possui um perfil diferente por conta da queda acentuada nas intensidades relativas dos picos a partir de n-C₂₀, os quais foram identificados positivamente até n-C₃₂. Tais características indicam tratar-se de um produto derivado de petróleo, possivelmente na faixa dos destilados médios, conforme classificação apresentada por WANG et al (2003). Segundo os autores, destilados médios são tipicamente produtos contendo uma ampla faixa de carbonos (n-C₆ a n-C₂₆), que incluem o querosene, o combustível de aviação e o diesel. Com base nessas características, a amostra AET01 não combina com a amostra AET15 e poderia ser descartada como provável fonte para o derrame.
- A amostra AET02 apresenta elevação da linha de base a partir de 10 minutos de eluição, com máximo entre 43 e 44 minutos, coincidindo com a amostra AET15 neste quesito. O perfil visual da MCNR difere um pouco, apresentando uma elevação mais acentuada da linha de base a partir dos 35 a 37 minutos de eluição, além de diferir visualmente nas

intensidades relativas dos hidrocarbonetos lineares, com diversos picos na zona de maior ponto de ebulição não observados na amostra do derrame. A amostra apresentou hidrocarbonetos resolvidos na faixa de n-C₁₀ a n-C₃₅. Com base nessas características, apesar da amostra AET02 apresentar algumas semelhanças quando comparada com o óleo derramado, a mesma poderia, neste nível de análise, ser descartada como possível fonte para o derrame.

– A amostra AET03 apresenta elevação da linha de base a partir de 10 minutos de eluição, com máximo entre 43 e 44 minutos, coincidindo com a amostra AET15 neste quesito. A amostra apresenta picos resolvidos a partir de n-C₁₀, os quais quase inexitem na faixa de n-C₂₇ e n-C₂₉, mas voltam a se manifestar na faixa compreendida entre n-C₃₀ e n-C₃₅, indicando que esta amostra pode consistir de uma mistura de óleos ou de um produto refinado, característica não observada na amostra do derrame. Além disso, em cerca de 35 minutos de eluição, passa a ocorrer uma elevação acentuada da linha de base, que também não ocorre com a amostra do derrame. Esta amostra difere da amostra AET01, apesar de ambas pertencerem à mesma fonte suspeita. Com base nessas características, apesar de a amostra AET03 apresentar alguma similaridade com a amostra AET15, a mesma poderia, neste nível de análise, ser descartada como possível fonte para o derrame.

– A amostra AET04 apresenta elevação da linha de base a partir de aproximadamente 10 minutos de eluição, com máximo entre 43 e 44 minutos, coincidindo com a amostra AET15 neste quesito. A mesma apresenta picos resolvidos a partir de n-C₁₀ até n-C₃₅ e parece possuir dois máximos em termos de MCNR. A ocorrência de dois picos de MCNR indica a possibilidade de a amostra ser proveniente de uma mistura de óleos ou de um produto refinado, não coincidente com a amostra do derrame. Tais características, apesar da amostra apresentar alguma semelhança com o derrame, permitem concluir que a amostra AET04 pode, neste nível de análise, ser descartada como possível fonte do derrame.

– A amostra AET05 apresenta elevação da linha de base a partir de aproximadamente 10 minutos de eluição, com máximo entre 43 e 44 minutos, coincidindo com a amostra AET15 neste quesito. Além disso, a amostra apresenta um perfil de MCNR muito similar ao da amostra AET15. A amostra apresenta picos resolvidos entre n-C₁₀ e n-C₃₉. Com base nestas características, a amostra AET05 combina com a amostra AET15 neste nível de análise, permanecendo como provável fonte do derrame.

- A amostra AET06 apresenta elevação da linha de base a partir de aproximadamente 10 minutos de eluição, com máximo entre 43 e 44 minutos, coincidindo com a amostra AET15 neste quesito. Além disso, a amostra apresenta um perfil de MCNR muito similar ao da amostra AET15. A amostra apresenta picos resolvidos entre n-C₁₀ e n-C₃₉. Com base

nestas características, a amostra AET06 combina com a amostra AET15 neste nível de análise, permanecendo como provável fonte do derrame.

- A amostra AET07 apresenta elevação da linha de base do cromatograma entre 20 e 25 minutos, com máximo entre 44 e 46 minutos de eluição, não coincidindo com a amostra do derrame neste quesito. O perfil da MCNR difere também por conta da acentuada elevação da linha de base a partir de aproximadamente 35 minutos de eluição. Além disso, a amostra apresenta-se quase que totalmente desprovida de hidrocarbonetos lineares, o que indica tratar-se de um óleo lubrificante, conforme classificação apresentada por WANG et al (2003), segundo a qual óleos lubrificantes são produtos especiais que tem um perfil amplo na faixa de n-C₁₈ a n-C₄₀, quase sem presença de alcanos lineares. Com base nessas características, a amostra AET07 não combina com a amostra AET15 e poderia ser descartada como provável fonte para o derrame.

- A amostra AET08 apresenta visualmente um perfil muito similar ao da amostra AET07, o que é coerente com o fato de ambas as amostras terem sido coletadas da mesma embarcação, podendo constituir-se do mesmo óleo. Com base nas suas características, a amostra AET08 não combina com a amostra AET15 e poderia ser descartada como provável fonte para o derrame.

- A amostra AET09 apresenta elevação da linha de base do cromatograma entre 20 e 25 minutos, com máximo entre 43 e 45 minutos de eluição, coincidindo com a amostra do derrame neste quesito. O perfil da MCNR difere por conta da acentuada elevação da linha de base a partir de aproximadamente 33 minutos de eluição. Além disso, a amostra apresenta-se quase que totalmente desprovida de hidrocarbonetos lineares, o que induz à possibilidade de tratar-se de um óleo lubrificante, conforme classificação apresentada por WANG et al (2003), segundo a qual óleos lubrificantes são produtos especiais que tem um perfil amplo na faixa de n-C₁₈ a n-C₄₀, quase sem presença de alcanos resolvidos. Com base nessas características, a amostra AET09 não combina com a amostra AET15 e poderia ser descartada como provável fonte para o derrame.

- A amostra AET10 apresenta elevação da linha de base do cromatograma a partir de aproximadamente 10 minutos de eluição, com máximo entre 43 e 44 minutos de eluição, coincidindo com a amostra do derrame neste quesito. O perfil da MCNR difere, por conta da acentuada elevação da linha de base a partir de aproximadamente 35 minutos de eluição. Além disso, a amostra apresenta alcanos suficientemente resolvidos entre n-C₁₀ e n-C₃₄ com decréscimo acentuado a partir de n-C₂₅, diferindo da amostra do derrame, que se mostra com alcanos lineares mais bem definidos até n-C₃₉. Este óleo pode constituir-se de uma amostra de óleo cru ou algum óleo refinado pesado. Segundo WANG et al (2003), óleos combustíveis do

tipo “bunker” são produzidos por mistura entre óleos residuais e óleo diesel ou outros combustíveis mais leves em diversas proporções para uso marítimo ou de geração de energia. Esta amostra difere da amostra AET09, apesar de ambas terem sido coletadas da mesma embarcação. Com base nessas características, apesar da amostra AET10 apresentar alguma similaridade quando comparada com o óleo derramado, a mesma poderia, neste nível de análise, ser descartada como possível fonte para o derrame.

- A amostra AET11 apresenta uma elevação da linha de base do cromatograma a partir de aproximadamente 10 minutos de eluição, com máximo entre 43 e 44 minutos de eluição, coincidindo com a amostra do derrame neste quesito. O perfil da MCNR difere, por conta da acentuada elevação da linha de base a partir de aproximadamente 31 minutos de eluição. A amostra apresenta alcanos suficientemente resolvidos entre n-C₁₀ e n-C₃₆, diferindo da amostra do derrame, que se mostra com alcanos lineares bem definidos entre até n-C₃₉. Como a amostra anterior, este óleo pode constituir-se de uma amostra de óleo cru ou algum óleo refinado pesado. Com base nessas características, apesar de a amostra AET11 apresentar alguma similaridade quando comparada com o óleo derramado, a mesma poderia, neste nível de análise, ser descartada como possível fonte para o derrame.

- A amostra AET12 apresenta uma elevação da linha de base do cromatograma a partir de aproximadamente 10 minutos de eluição, com máximo entre 43 e 44 minutos de eluição, coincidindo com a amostra do derrame neste quesito. O perfil da MCNR difere, por conta da acentuada elevação da linha de base a partir de aproximadamente 31 minutos de eluição. A amostra apresenta alcanos suficientemente resolvidos entre n-C₁₀ e n-C₂₆, diferindo da amostra do derrame, que se mostra com alcanos lineares bem definidos até n-C₃₉. Como a amostra anterior, este óleo pode constituir-se de uma amostra de óleo cru ou algum óleo refinado pesado. Com base nessas características, apesar de a amostra AET12 apresentar alguma similaridade quando comparada com o óleo derramado, a mesma poderia, neste nível de análise, ser descartada como possível fonte para o derrame.

- A amostra AET13 apresenta elevação da linha de base a partir de aproximadamente 10 minutos de eluição, com máximo entre 43 e 44 minutos, coincidindo com a amostra AET15 neste quesito. Além disso, a amostra apresenta um perfil de MCNR muito similar ao da amostra do derrame, apesar de uma ligeira diferença na comparação visual. A amostra apresenta picos resolvidos entre n-C₁₀ e n-C₃₉. Com base nestas características a amostra AET13 combina com a amostra AET15 neste nível de análise, permanecendo como provável fonte para o derrame.

- A amostra AET14 mostrou-se quase desprovida de hidrocarbonetos lineares e com uma elevação bastante acentuada da linha de base a partir de aproximadamente 30 minutos de

eluição, com máximo entre 43 e 44 minutos de eluição. A mesma apresentou picos identificados na faixa de n-C₁₄ a n-C₂₅ e n-C₂₈. Tal fato induz à possibilidade de a mesma constituir-se de um resíduo oleoso ou algum produto derivado do petróleo. Esta amostra difere da amostra AET13, apesar de ambas terem sido coletadas da mesma embarcação. Apesar da concordância com relação ao tempo de retenção em que ocorre o máximo da MCNR, a amostra AET14 pode ser descartada como provável suspeita neste nível de análise, por conta de seu acentuado empobrecimento em alcanos lineares e isoprenóides, quando comparada à amostra do derrame.

A tabela 5.1 apresenta as razões Pristano/n-C₁₇, Fitano/n-C₁₈, Pristano/Fitano, n-C₂₀/n-C₂₅, n-C₂₅/n-C₃₀ e n-C₂₈/n-C₃₀ calculadas para uma única injeção das amostras analisadas. A comparação entre as amostras, por meio das razões estabelecidas, é apresentada visualmente pelos gráficos das figuras 5.2 e 5.3.

Tabela 5.1 – Algumas razões de n-alcenos e isoprenóides obtidas da análise por CG-DIC

AMOSTRA	Pristano/n-C ₁₇	Fitano/n-C ₁₈	Pristano/Fitano	n-C ₂₀ /n-C ₂₅	n-C ₂₅ /n-C ₃₀	n-C ₂₈ /n-C ₃₀
AET01	0,37	0,34	1,22	4,87	5,88	1,77
AET02	0,36	0,36	1,08	1,22	0,97	0,69
AET03	0,61	0,36	1,94	5,73	0,64	0,16
AET04	0,40	0,35	1,26	3,72	2,38	1,10
AET05	0,29	0,31	0,94	1,57	2,08	1,31
AET06	0,32	0,31	1,12	1,74	1,93	1,19
AET07	0,41	0,36	0,93	0,96	0,31	0,52
AET08	0,34	0,33	0,72	1,50	0,20	0,41
AET09	0,36	0,37	0,71	1,42	0,12	0,37
AET10	0,43	0,39	1,10	3,14	3,40	1,13
AET11	0,33	0,31	1,01	1,40	2,19	1,24
AET12	0,32	0,32	1,04	2,55	0,94	0,69
AET13	0,43	0,41	1,11	1,30	2,64	1,50
AET14	0,78	0,58	1,44	0,11	8,15	1,43
AET15	0,48	0,73	0,64	1,59	1,44	1,05

Da análise da figura 5.2, obtida a partir dos dados da tabela 5.1, foi possível verificar que nenhuma, dentre as quatorze amostras de fontes suspeitas, apresentou correlação clara com a amostra do derrame, AET15, utilizando as razões Pristano/n-C₁₇, Fitano/n-C₁₈, e Pristano/Fitano. Da comparação da razão Pristano/n-C₁₇, as amostras com resultado mais

próximo foram as AET10 e AET13, porém a amostra AET15 só está claramente distanciada da amostra AET14. Comparando-se a razão Fitano/n-C₁₈, a maior similaridade foi observada com a amostra AET14, estando claramente distanciada das demais amostras. Por fim, comparando-se a razão Pristano/Fitano, a maior similaridade foi observada com as amostras AET08 e AET09, estando claramente distanciada das demais amostras.

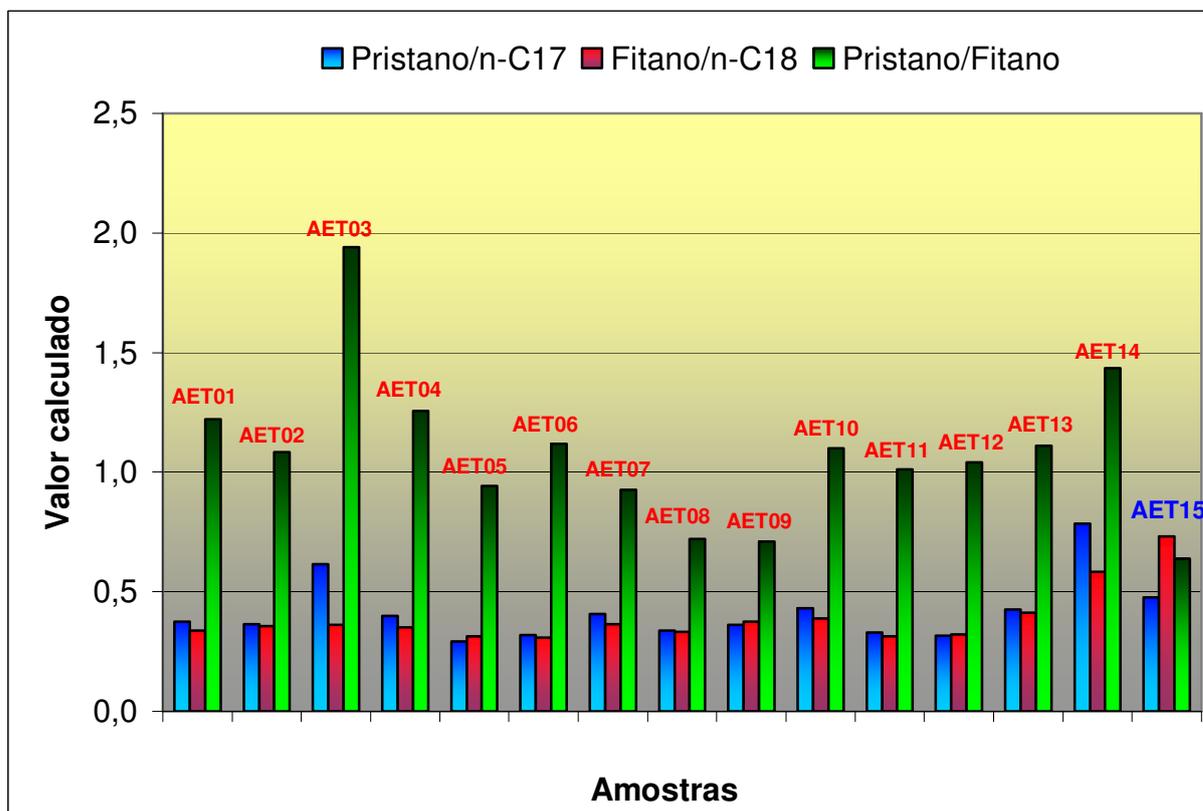


Fig. 5.2 – Razões Pristano/n-C₁₇, Fitano/n-C₁₈ e Pristano/Fitano para as amostras analisadas.

Tal comportamento errático indica que o óleo derramado sofreu intemperização no período decorrido entre o derrame e o recolhimento da amostra. A razão Pristano/Fitano só é afetada pela biodegradação após um longo período de tempo após o derrame, porém seu valor tende a reduzir se a amostra for submetida à evaporação (NORDTEST, 1991). Decorre que uma amostra sujeita a intemperização por evaporação deve apresentar aumento nos resultados das razões Pristano/n-C₁₇ e Fitano/n-C₁₈, já que n-C₁₇ e n-C₁₈ são mais voláteis quando comparados, respectivamente, ao Pristano e Fitano. A ocorrência de intemperização por evaporação é coerente com os resultados obtidos, em que a amostra AET15 apresentou o maior valor para a razão Fitano/n-C₁₈ e um dos maiores valores para a razão Pristano/n-C₁₇, além do menor valor para a razão Pristano/Fitano. Conclui-se portanto que o óleo derramado na Baía de São Marcos sofreu os efeitos da intemperização por evaporação e que, com isso, as

razões Pristano/n-C₁₇, Fitano/n-C₁₈, e Pristano/Fitano não se prestaram à correlação entre o derrame e as fontes suspeitas.

Da análise da figura 5.3, também obtida a partir dos dados da tabela 5.1, pelo uso das razões n-C₂₀/n-C₂₅, n-C₂₅/n-C₃₀ e n-C₂₈/n-C₃₀ (menos sujeitas aos efeitos da intemperização) foi possível concluir que: nenhuma amostra, dentre as analisadas, apresentou perfil idêntico ao da amostra AET15. As amostras AET01, AET03, AET04, AET08, AET09, AET10 e AET14 diferiram substancialmente, enquanto as amostras AET07, AET11, AET12 e AET13 apresentaram relativa similaridade com a amostra AET15. As amostras AET02, AET05 e AET06 apresentaram a maior similaridade com o óleo derramado, com variação percentual mínima de 1,27% (calculada para a razão n-C₂₀/n-C₂₅ da amostra AET05); e máxima de aproximadamente 52% (calculada para a razão n-C₂₈/n-C₃₀ da amostra AET02).

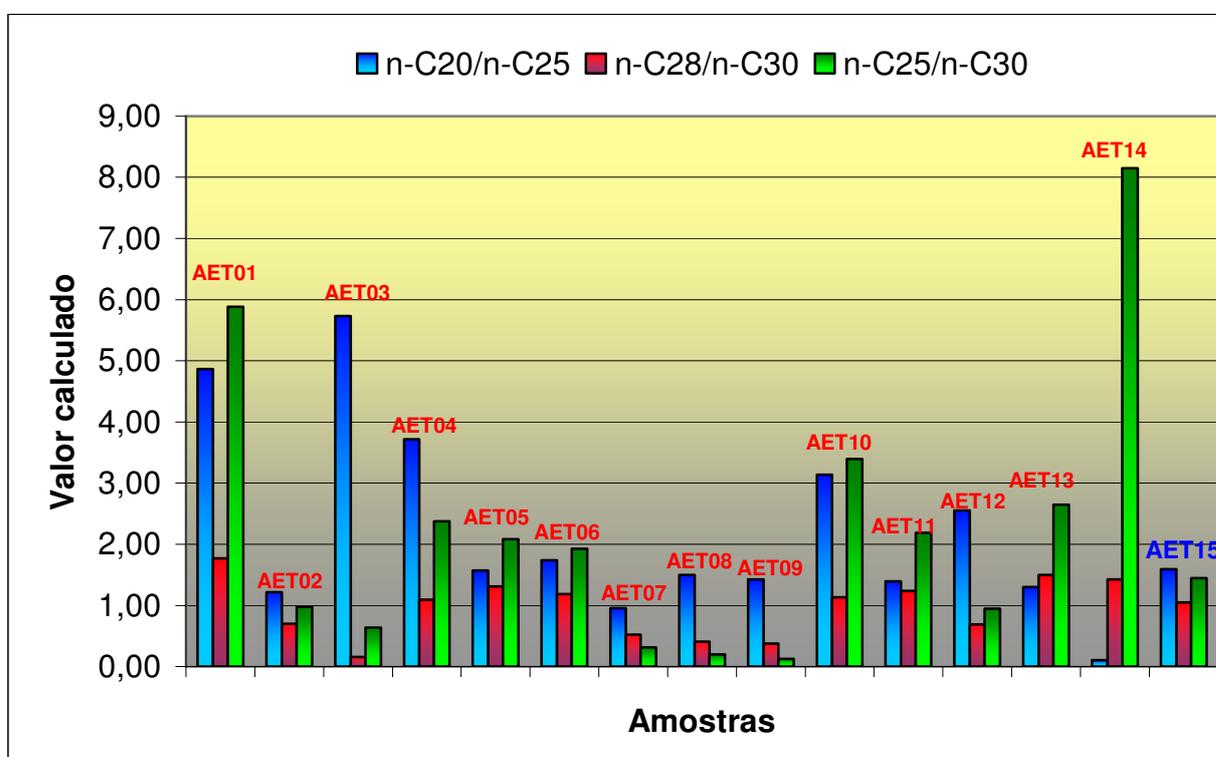


Fig. 5.3 – Razões n-C₂₀/n-C₂₅, n-C₂₅/n-C₃₀ e n-C₂₈/n-C₃₀ para as amostras analisadas.

De acordo com a análise descrita acima, tanto por comparação visual quanto pela análise das razões estabelecidas para os n-alcenos com vinte ou mais átomos de carbono, o óleo derramado na Baía de São Marcos consistiu de petróleo bruto, levemente intemperizado. Concluiu-se ainda que: as amostras AET01, AET02, AET03, AET04, AET07, AET08, AET09, AET10, AET11, AET12 e AET14 poderiam ser descartadas como suspeitas de terem ocasionado o derrame e não precisariam ser encaminhadas para análises posteriores. As amostras AET05, AET06 e AET13 apresentam um perfil bastante similar ao da amostra

AET15, combinando com a amostra do derrame neste nível de análise. Essas amostras são as únicas que apresentaram alcanos lineares resolvidos até n-C₃₉, como a amostra do óleo encontrado na praia.

Ainda deve ser considerado o fato de algumas amostras obtidas de fontes suspeitas serem constituídas de óleos contendo água em fase distinta ou em emulsão, possivelmente coletadas de fundos de porão de praças de máquinas ou de separadores de água e óleo e, portanto, também sujeitas a intemperização e contaminação na própria embarcação de onde foram coletadas. Tal informação não estava disponível, de forma que não foi possível estimar o grau de intemperização das amostras coletadas das embarcações suspeitas. Como possível indicação de alteração das amostras, sabia-se apenas que as amostras AET03, AET07, AET10, AET12 e AET14 apresentaram elevada quantidade de água no interior de seus frascos de coleta. Tal característica, somada aos efeitos da intemperização do óleo derramado, pode ter contribuído para a impossibilidade de se estabelecer uma correlação inequívoca com o óleo encontrado nas praias da Baía de São Marcos apenas com base nas análises por CG-DIC. Porém, tais análises permitiram restringir o rol de embarcações suspeitas de terem ocasionado o derrame em estudo. A fim de efetuar uma análise mais profunda do caso, nenhuma amostra foi descartada nas etapas que se seguiram neste trabalho.

5.2 – Teor de Ni e V

A análise dos teores de Níquel e Vanádio nas amostras foi realizada com o objetivo de avaliar, para o caso em estudo, se somente tal análise poderia esclarecer a autoria do derrame. Em vista da intemperização da amostra AET15 (derrame), a comparação entre as amostras se deu, como no item anterior, por meio do estabelecimento de razões ou índices de diagnóstico.

Dos resultados das análises de metais foi possível observar que somente as amostras AET03 e AET14 apresentam $Ni/V > 1$. Todas as demais amostras apresentam $Ni/V < 1$, como o óleo derramado. Dentre essas, as amostras cuja razão Ni/V mais se assemelham à amostra AET15 são as identificadas como AET06 e AET08, seguidas das amostras AET02, AET04, AET05, AET07, AET09, AET10 e AET13. As amostras AET03, AET12 e AET14 apresentaram as maiores diferenças, quando comparadas com o óleo derramado sob a ótica da análise elementar. Na determinação dos intervalos de confiança em torno da média para as amostras em triplicata, nenhuma amostra coincidiu com o óleo derramado, tanto ao nível de 95% quanto ao nível de 99% de confiança. As amostras AET06 e AET08, cujos resultados apresentaram maior similaridade com a amostra de óleo derramado, diferiram substancialmente nos resultados da análise de metais, o que não era esperado e pode indicar

alguma contaminação da amostra do derrame ou das fontes suspeitas. No entanto, não se pode descartar a ocorrência de imprecisão analítica ou, até mesmo, a não coincidência do óleo derramado com nenhuma das fontes suspeitas, caso em que o real autor não teria sido arrolado como suspeito do incidente. Considerando a elevada similaridade das amostras AET05, AET06 e AET13 observada das análises por CG-DIC, as análises do teor de Ni e V coincidem com os resultados apontados anteriormente, indicando uma maior similaridade da amostra AET06. As amostras AET03, AET07, AET08, AET09 e AET14 apresentaram baixos teores de Ni e V (até cerca de 10-15 mg/kg para cada um dos metais), o que vai ao encontro da indicação das análises por CG-DIC, de que poderiam tratar-se de produtos derivados de petróleo, ao invés de um óleo bruto. As amostras AET07 e AET08, que apresentaram perfis bastante similares nas análises de CG-DIC, diferem entre si pelos resultados das análises de metais.

A tabela 5.2 e o gráfico da figura 5.4 apresentam os resultados das análises em triplicata de todas as amostras (com um RSD $\leq 5\%$) e das razões utilizadas.

Tabela 5.2 – Apresentação dos resultados das análises do teor de Níquel e Vanádio

AMOSTRAS	Ni (mg/kg)	V (mg/kg)	Ni/(Ni+V)	Ni/V
AET 01	20	37	0,351	0,5405
AET 02	18	65	0,217	0,2769
AET 03	2,5	1,9	0,568	1,3158
AET 04	25	77	0,245	0,3247
AET 05	43	118	0,267	0,3644
AET 06	45	207	0,179	0,2174
AET 07	2,5	5,2	0,325	0,4808
AET 08	0,1	2,4	0,040	0,0417
AET 09	4,7	12	0,281	0,3917
AET 10	51	109	0,319	0,4679
AET 11	15	27	0,357	0,5556
AET 12	44	52	0,458	0,8462
AET 13	42	112	0,273	0,3750
AET 14	11	10	0,529	1,1224
AET 15	58	496	0,105	0,1169

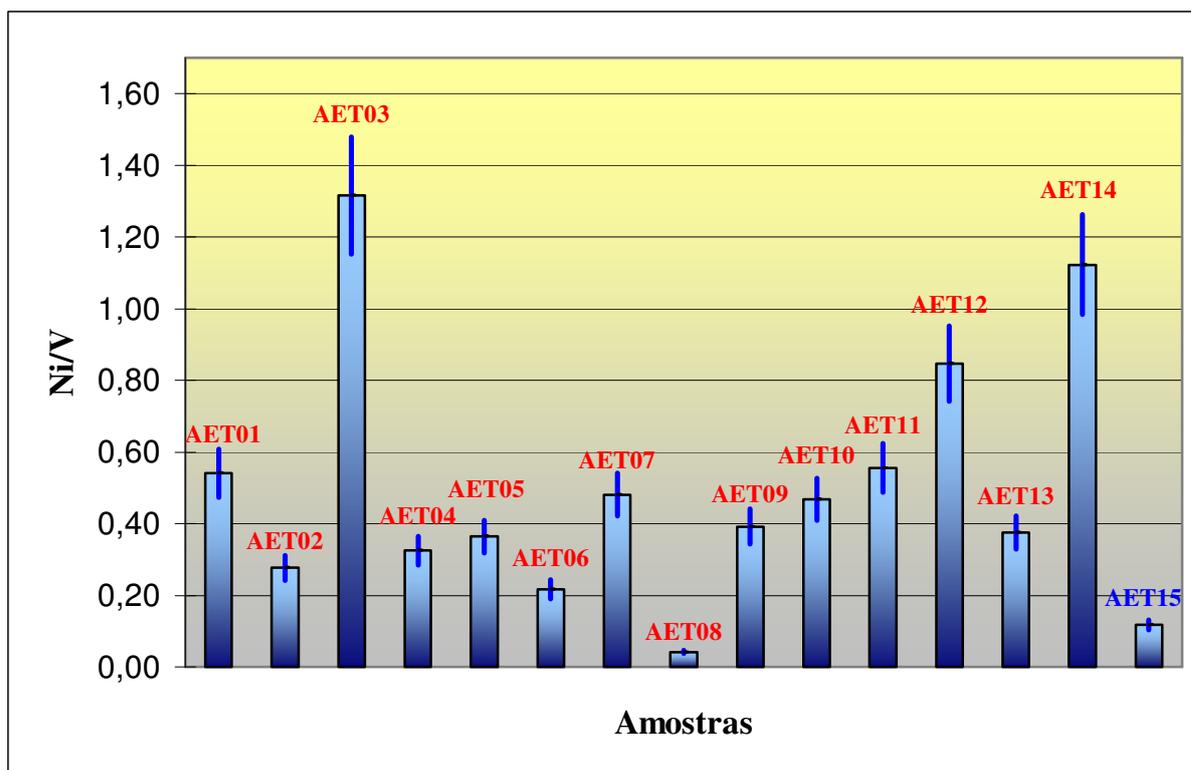


Fig. 5.4 – Razão Ni/V calculada para as amostras em análise ao nível de 95% de confiança.

Conclui-se que as análises dos metais Ni e V não permitiram concluir qual, dentre as amostras em análise, pode ser oriunda da embarcação que ocasionou o derrame. Além disso, em vista das diferenças observadas, tais análises permitiram somente restringir o rol de suspeitos, indicando um provável autor quando consideradas em conjunto com a informação obtida por CG-DIC. Considerados os resultados até aqui apresentados, a maior suspeita recairia sobre a embarcação NT FOXTROT, de onde foi coletada a amostra AET06, porém não permitindo descartar as amostras AET05 e AET13, coletadas, respectivamente, das embarcações EB ECCHO e EB MIKE.

5.3 – Razão isotópica do Carbono ($\delta^{13}\text{C}$) “whole oil”

Como na análise de metais, a determinação da $\delta^{13}\text{C}$ “whole oil” também teve por objetivo avaliar se tal análise poderia, para o caso em estudo, esclarecer a autoria do derrame, além de auxiliar na caracterização do óleo encontrado na Baía de São Marcos. Segundo PETERS et al (2005), óleos que diferem entre si por um $\delta^{13}\text{C}$ maior que 2 a 3 ‰ são usualmente oriundos de fontes diferentes, suspeitando-se de uma correlação positiva quando óleos de maturidade similar diferem por não mais que 1‰. Tais regras gerais, aplicáveis à

correlação de óleos, betumes e querogênios, estabelecem uma base preliminar para correlação, apesar de existirem exceções.

Da análise da tabela 5.3 e da figura 5.5, que apresentam os resultados das análises do $\delta^{13}\text{C}$ para as amostras em estudo, pôde-se observar ao nível de 95% de confiança que, adotado o critério proposto por PETERS et al (2005), a amostra AET15 encontra-se correlacionada com as amostras AET03, AET04, AET06, AET07, AET08, AET09 e AET10, por diferirem em não mais que 1‰ entre si. As amostras AET01, AET02, AET05, AET11, AET12 e AET13 foram consideradas como possivelmente coincidentes com o óleo derramado, por diferirem em não mais que 2‰ enquanto a amostra AET14 foi a única que diferiu em mais que 2‰ no valor de $\delta^{13}\text{C}$ e foi considerada como não coincidente com o óleo derramado.

Tabela 5.3 – Apresentação dos resultados das análises de $\delta^{13}\text{C}$ “Whole oil”

AMOSTRA	$\delta \text{‰}^{13}\text{C, PDB}$
AET01	-25,49 ± 0,03
AET02	-28,96 ± 0,06
AET03	-26,99 ± 0,02
AET04	-26,79 ± 0,07
AET05	-29,20 ± 0,02
AET06	-27,42 ± 0,03
AET07	-27,11 ± 0,04
AET08	-27,26 ± 0,01
AET09	-27,75 ± 0,01
AET10	-28,43 ± 0,12
AET11	-28,73 ± 0,13
AET12	-29,39 ± 0,14
AET13	-29,22 ± 0,04
AET14	-32,14 ± 0,02
AET15	-27,33 ± 0,03

As amostras AET05 e AET13, cujos perfis cromatográficos obtidos por CG-DIC apresentaram elevada similaridade com o óleo derramado (juntamente com a amostra AET06), diferiram razoavelmente nos resultados da análise isotópica, apesar de não poderem ser descartadas com base nesta análise. Há que se considerar um possível fracionamento, por conta dos efeitos de intemperização, que tenha alterado a razão isotópica do óleo derramado

ou de alguma amostra nas embarcações, que poderia conduzir a uma interpretação equivocada dos resultados. Segundo WHITTAKER et al (1996), é esperado um acréscimo no valor de $\delta^{13}\text{C}$ (tornando-se menos negativa), conforme vão sendo perdidos os hidrocarbonetos mais leves. Porém, WANG e FINGAS (2003) destacam que uma vantagem primária da determinação da razão isotópica reside na possibilidade de analisar amostras que tenham sofrido extensa intemperização, já que a composição isotópica da amostra como um todo permanece, essencialmente, inalterada, permitindo a sua utilização como parâmetro de correlação. A ocorrência de intemperização por evaporação, com perda de leves, pode ter ocasionado alguma alteração na razão isotópica da amostra AET15, porém tal alteração não deve ter sido significativa a ponto de indicar erroneamente uma falta de correlação entre o óleo derramado e as fontes suspeitas.

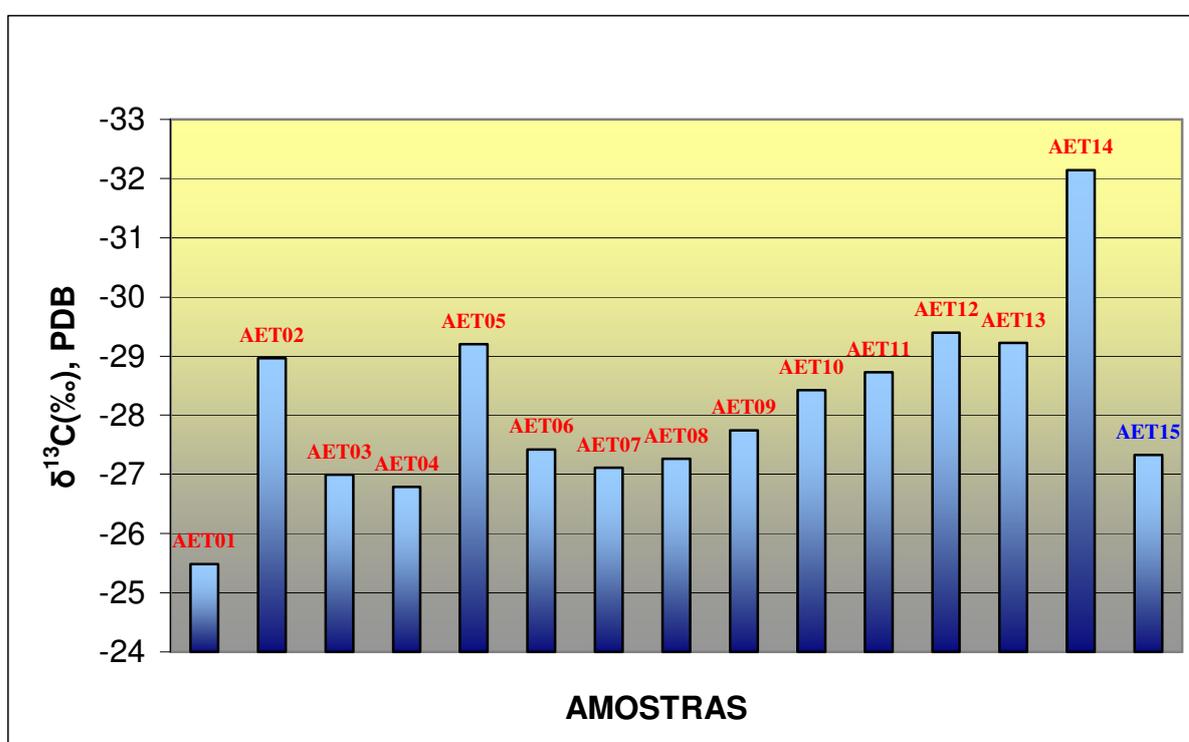


Fig. 5.5– Resultados da determinação do $\delta^{13}\text{C}$ “whole oil” nas amostras analisadas.

Conclui-se que a determinação isolada da $\delta^{13}\text{C}$ “whole oil” não permite distinguir qual, dentre as amostras em análise, é oriunda da embarcação que ocasionou o derrame. Porém, quando tal informação é considerada em conjunto com as informações obtidas das análises por CG-DIC e das análises elementares (Ni e V), permite identificar uma embarcação cuja amostra apresenta elevada similaridade com o óleo derramado, diferenciando as três amostras consideradas coincidentes pelas análises por CG-DIC e indicando a amostra AET06 como provável autora do derrame.

A tabela 5.4 sumariza as conclusões obtidas das análises por CG-DIC, elementar (Ni e V) e determinação da Razão dos isótopos estáveis do carbono “whole oil”, técnicas utilizadas como “screening”, a fim de apontar amostras que obviamente não combinam com a amostra AET15.

Tabela 5.4. Síntese dos resultados da comparação com a amostra do óleo derramado (AET15)

AMOSTRA	CG-DIC	METAIS	$\delta^{13}\text{C}$ “whole oil”
AET01	Não combina	Não combina	Possivelmente combina
AET02	Não combina	Não combina	Possivelmente combina
AET03	Não combina	Não combina	Combina
AET04	Não combina	Não combina	Combina
AET05	Combina	Não combina	Possivelmente combina
AET06	Combina	Não combina	Combina
AET07	Não combina	Não combina	Combina
AET08	Não combina	Não combina	Combina
AET09	Não combina	Não combina	Combina
AET10	Não combina	Não combina	Combina
AET11	Não combina	Não combina	Possivelmente combina
AET12	Não combina	Não combina	Possivelmente combina
AET13	Combina	Não combina	Possivelmente combina
AET14	Não combina	Não combina	Não combina

Foram adotados os seguintes critérios para classificar as amostras frente ao derrame:

- 1) Nas análises por CG-DIC, uma amostra “combina” com o derrame se foi observada elevada semelhança visual com a amostra do óleo derramado; “possivelmente combina” se as diferenças observadas visualmente puderem ser atribuídas a intemperização da amostra do derrame ou da fonte suspeita (por exemplo, amostras coletadas em separadores água e óleo ou em fundos de porão de salas de máquinas); e “não combina” se as diferenças observadas visualmente não puderem ser atribuídas a intemperização da amostra do derrame ou da fonte suspeita;
- 2) Nas análises de metais, uma amostra “combina” com o derrame se seus resultados coincidem dentro do intervalo de confiança de 95% em torno da média no cálculo da Razão Ni/V; “possivelmente combina” se seus resultados coincidem dentro do intervalo de confiança de 99% em torno da média; e “não combina” se seus resultados não coincidem dentro do intervalo de confiança de 99% em torno da média; e

3) Nas análises de determinação do $\delta^{13}\text{C}$ “whole oil”, uma amostra “combina” com o derrame se seus resultados diferirem em não mais que 1‰ quando comparada com o derrame; “possivelmente combina” se observada uma diferença entre 1 e 2‰; e “não combina” se observada uma diferença maior que 2‰.

Da tabela 5.4 é possível concluir que a amostra que apresenta maior similaridade com o óleo derramado em São Luís é a amostra AET06, coletada da embarcação NT FOXTROT, que apesar de não ter coincidido com o derrame na análise de metais, foi a amostra cujo resultado esteve mais próximo daquele encontrado na amostra AET15. Apesar dessa similaridade, por tratar-se de um caso real em que o derrame certamente sofreu intemperização, e que algumas das fontes suspeitas podem também ter sido submetidas a intemperização e contaminação no interior da embarcação de onde foram coletadas (resíduos oleosos depositados em fundos de porão de praças de máquinas ou separadores de água e óleo), não é sensato concluir inequivocamente pela autoria da amostra AET06, diferenciando-a das demais amostras, notadamente AET05 e AET13, que se mostraram bastante similares pelas análises por CG-DIC. Das análises por CG-DIC, se poderia descartar as amostras AET01, AET02, AET03, AET04, AET07, AET08, AET09, AET10, AET11, AET12 e AET14; da análise elementar, as amostras AET01, AET03, AET11, AET12 e AET14; e da determinação do $\delta^{13}\text{C}$ “whole oil”, a amostra AET14. Permanece ainda a possibilidade de autoria por parte das amostras AET05, AET06 e AET13. Com isso, concluir pela amostra cuja embarcação efetivamente ocasionou o derrame, só é possível com a utilização da técnica de CG-EM.

5.4 – Perfis de hidrocarbonetos por CG-EM

Neste nível de análise a amostra do óleo derramado foi caracterizada por meio das análises de biomarcadores saturados, aromáticos e HPAs. Foram determinadas diversas razões entre as substâncias detectadas, apresentadas nas tabelas 4.6 e 4.7, bem como foi efetuada análise visual dos cromatogramas de massas obtidos, com destaque para os íons m/z 191 e 217, apresentados em figuras no final deste capítulo, a fim de se estabelecer uma relação entre o óleo encontrado na Baía de São Marcos e as amostras coletadas de embarcações suspeitas, visando identificar conclusivamente o autor do derrame. Os resultados calculados para as diversas R_d desenvolvidas são apresentados nas tabelas 8.1 e 8.2, constantes do apêndice A.

Como a amostra de óleo encontrada nas praias da Baía de São Marcos consistia de um óleo bruto que sofreu apenas ligeira intemperização no mar (com perda de leves por

evaporação), como foi possível concluir da análise do cromatograma obtido por CG-DIC, foi possível o uso de diversas ferramentas da Geoquímica Orgânica na sua caracterização, numa tentativa de determinar inequivocamente a sua origem.

5.4.1 – Perfil do óleo derramado com base nas análises por CG-EM

As figuras 5.6 a 5.10 apresentam parcialmente os cromatogramas de massas dos íons m/z 177, 191, 217, 218 e 259, obtidos da análise da fração de saturados da amostra AET15 por CG-EM, conforme condições experimentais descritas no item 4.2.6.2. A descrição aqui apresentada é válida para as três amostras do óleo derramado. Apesar de ter sido notada perda de qualidade nos cromatogramas da amostra AET17, quando comparados com os das amostras AET15 e AET16, tal fato não inviabilizou a sua análise, apesar de ter se refletido negativamente em algumas R_d calculadas para as amostras do derrame, que acabaram apresentando elevada variação. As figuras 5.11 a 5.16 apresentam representação parcial dos cromatogramas de massas dos íons m/z 178, 184, 192, 198, 231 e 245, obtidos da análise da fração de aromáticos da amostra AET15, representativa do conjunto de replicatas da amostra do derrame, por CG-EM, cujas condições experimentais também são descritas no item 4.2.6.2.

Nos cromatogramas apresentados a seguir, os picos são identificados pelos nomes-código dos compostos, conforme descritos no capítulo 4. Para o nome completo de cada pico identificado, ver tabelas 4.4 e 4.5.

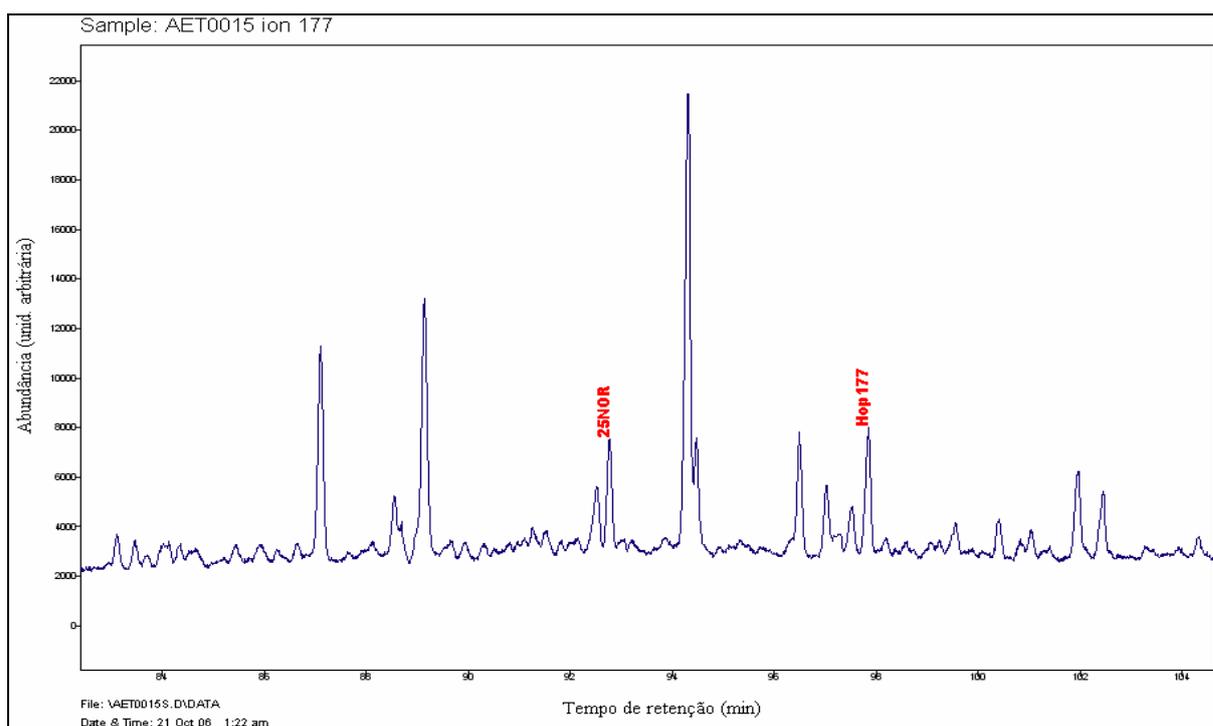


Fig. 5.6 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 177 da amostra AET15.

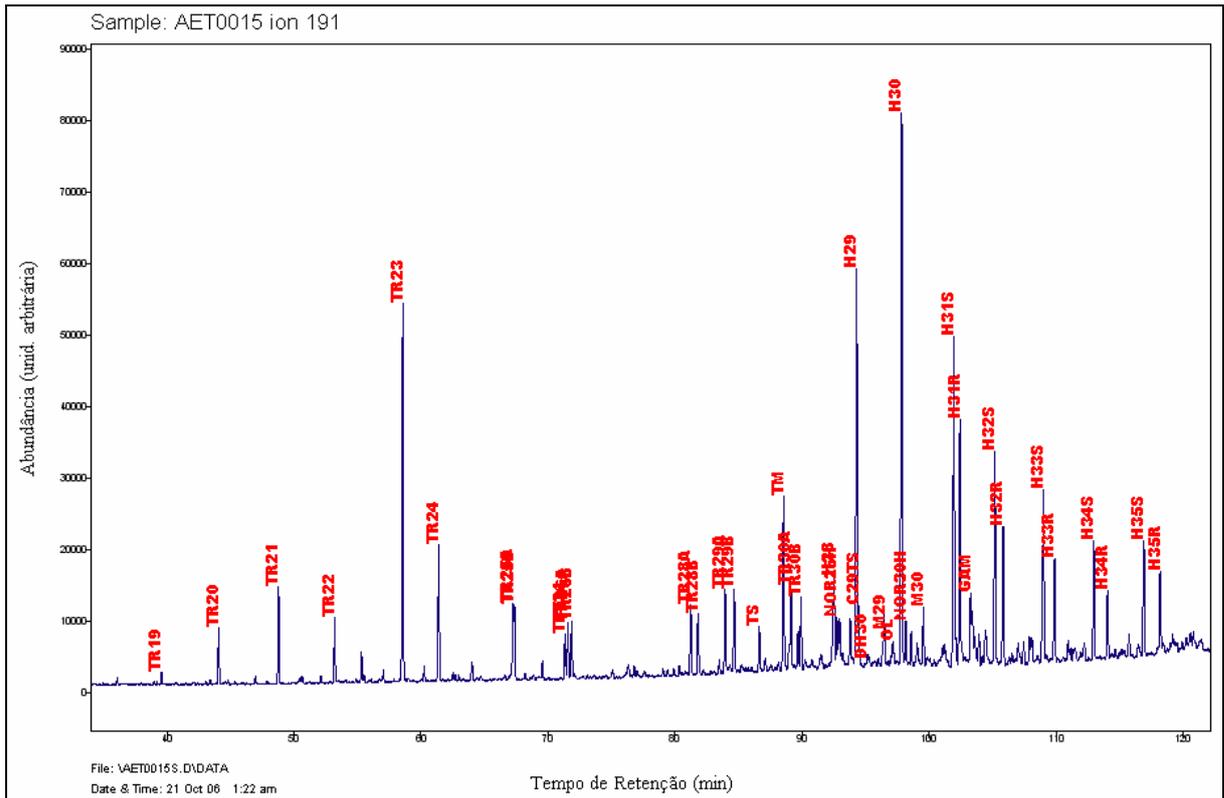


Fig. 5.7 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 191 da amostra AET15.

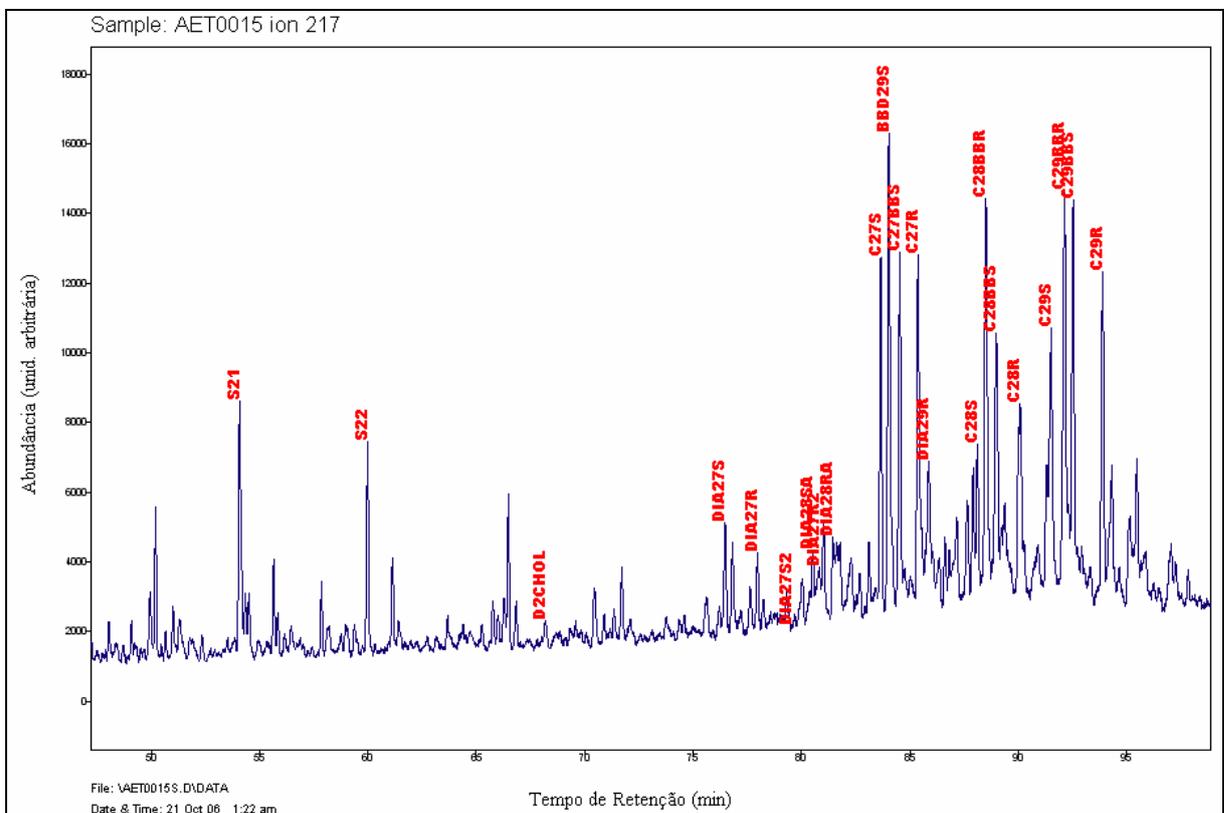


Fig. 5.8 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 217 da amostra AET15.

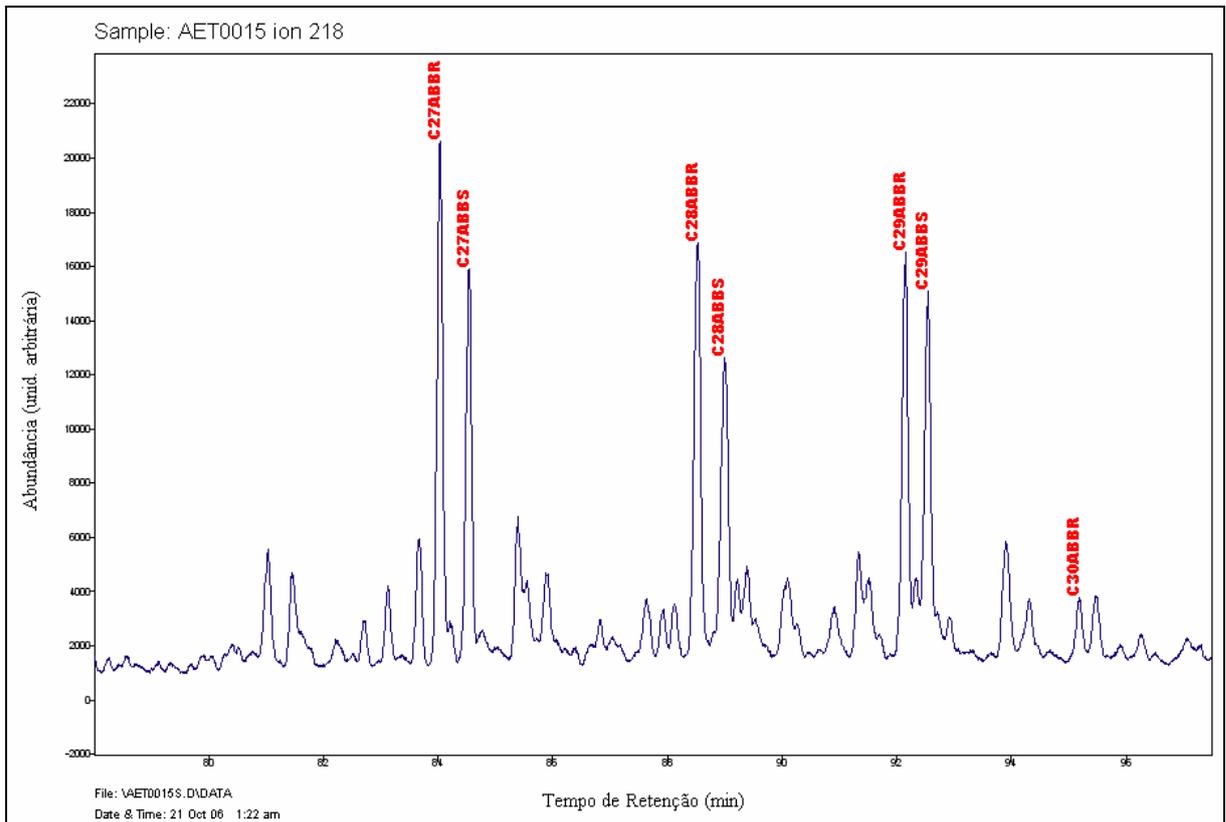


Fig. 5.9 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 218 da amostra AET15.

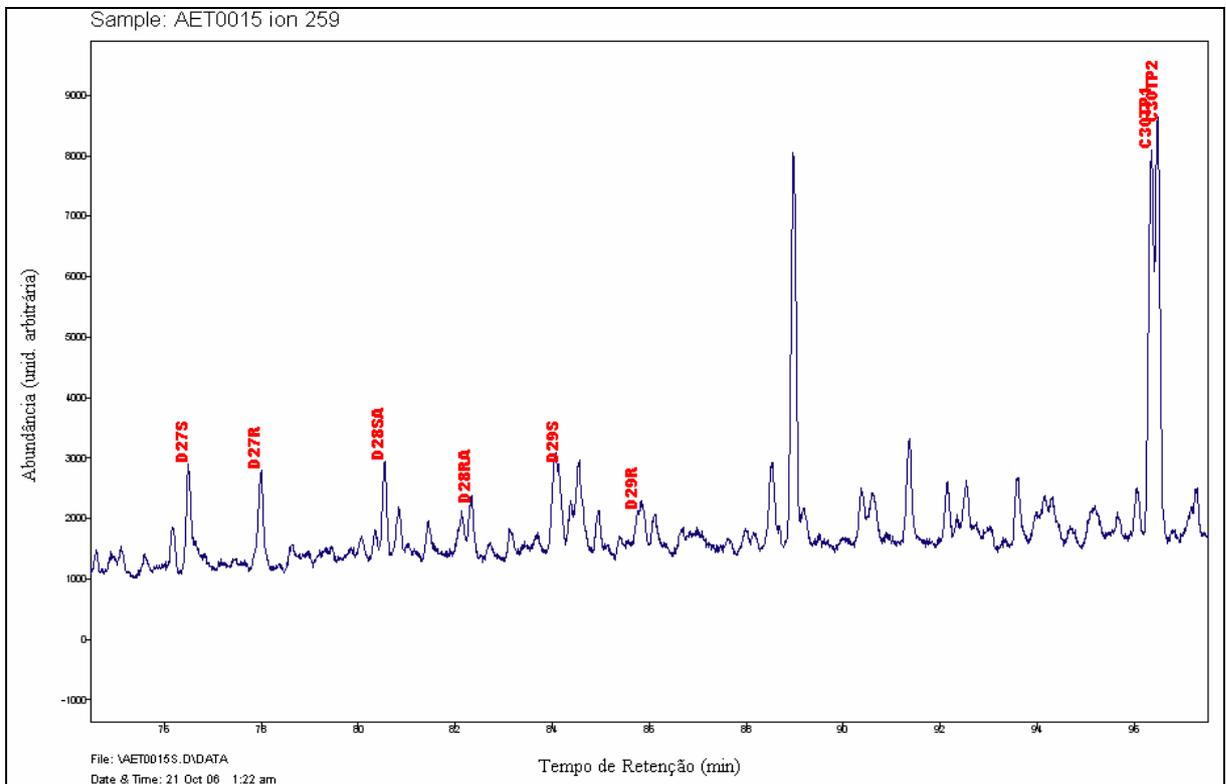


Fig. 5.10 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 259 da amostra AET15.

Da análise do íon m/z 177, observa-se a presença do 25-nor hopano e do C_{30} $\alpha\beta$ - hopano, os quais apresentam quase a mesma intensidade relativa. Do cromatograma de massas do íon m/z 191, observa-se que uma ampla faixa de terpanos está presente, variando entre C_{19} e C_{35} , com os picos do C_{23} terpano tricíclico, C_{29} $\alpha\beta$ hopano, C_{30} $\alpha\beta$ hopano e dos isômeros 22S e 22R do C_{31} homohopano apresentando a maior abundância. Foram identificados terpanos tricíclicos na faixa de C_{19} até C_{30} . Observa-se ainda a presença de um triplete, composto do C_{24} terpano tetracíclico e dos isômeros 22S e 22R do C_{26} terpano tricíclico. Foi também observada a presença de Oleanano e Gamacerano, ambos em pequena abundância quando comparados ao C_{30} $\alpha\beta$ hopano. Os picos dos homohopanos apresentam um perfil típico, com redução de intensidade conforme aumenta o número de átomos de carbono e com os isômeros C_{35} 22S e 22R apresentando praticamente a mesma intensidade dos picos dos homohopanos C_{34} 22S e 22R.

Da análise dos cromatogramas dos íons m/z 217, 218 e 259 observa-se, além da presença de diasteranos, o domínio dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} 20S e 20R, particularmente dos epímeros $\alpha\beta\beta$ esteranos (m/z 218). Foi ainda identificada a presença de um pico com pequena abundância, identificado como C_{30} $\alpha\beta\beta$ esterano 20R. Da análise do íon m/z 259 observa-se ainda um dublete, composto pelos isômeros 21R e 21S do C_{30} poliprenóide tetracíclico.

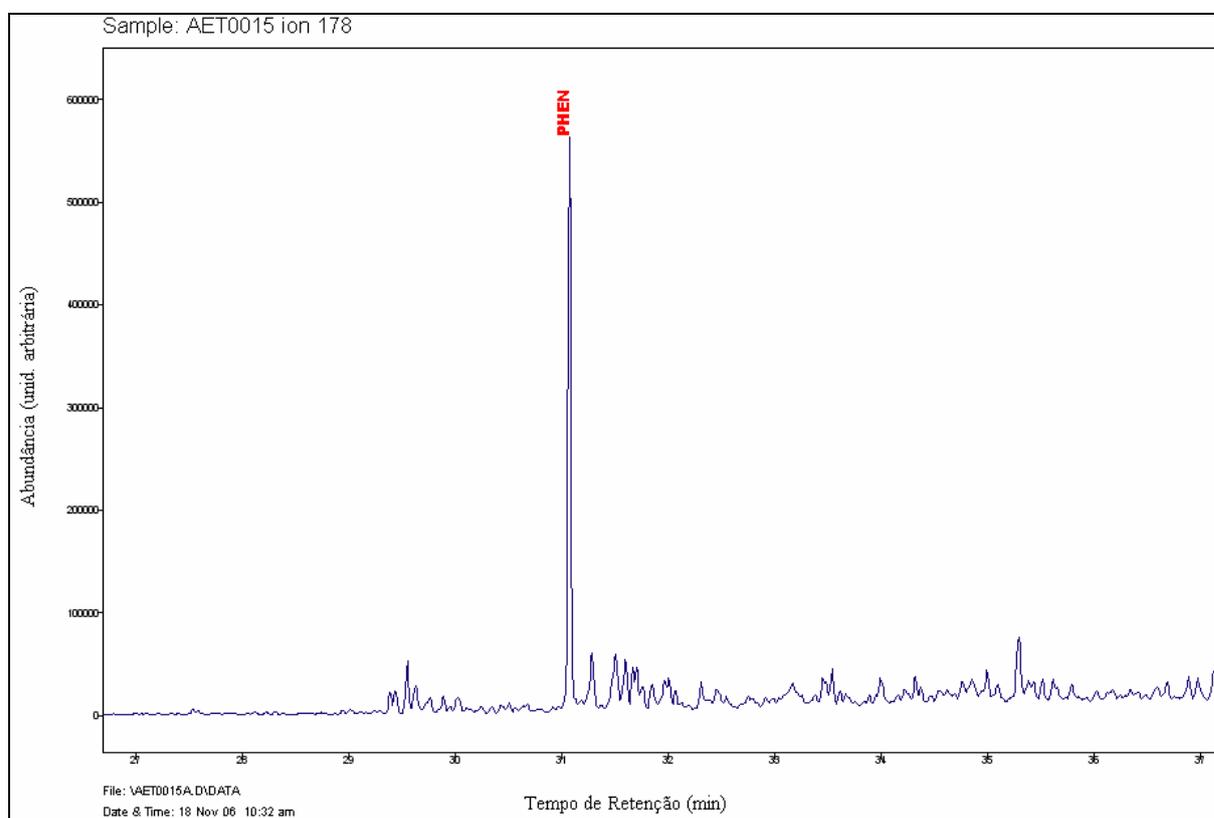


Fig. 5.11 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 178 da amostra AET15.

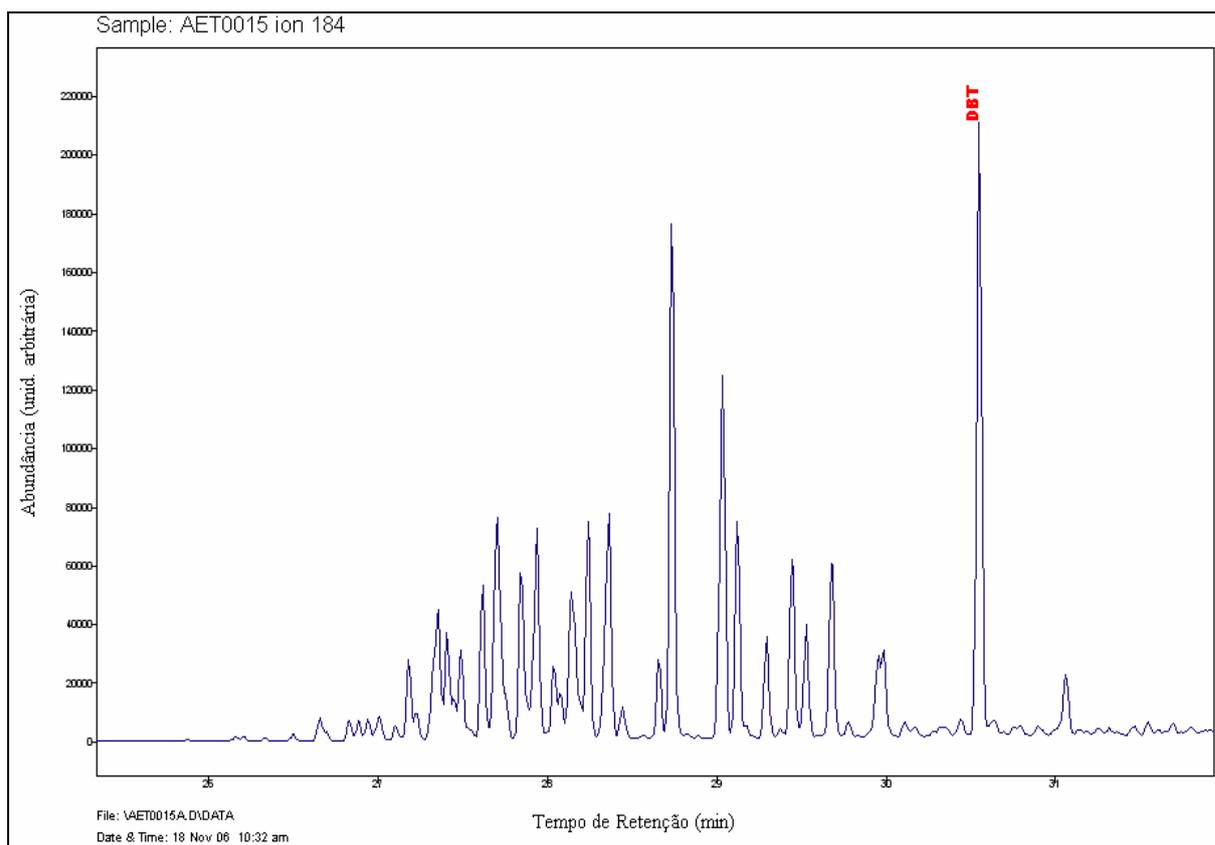


Fig. 5.12 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 184 da amostra AET15.

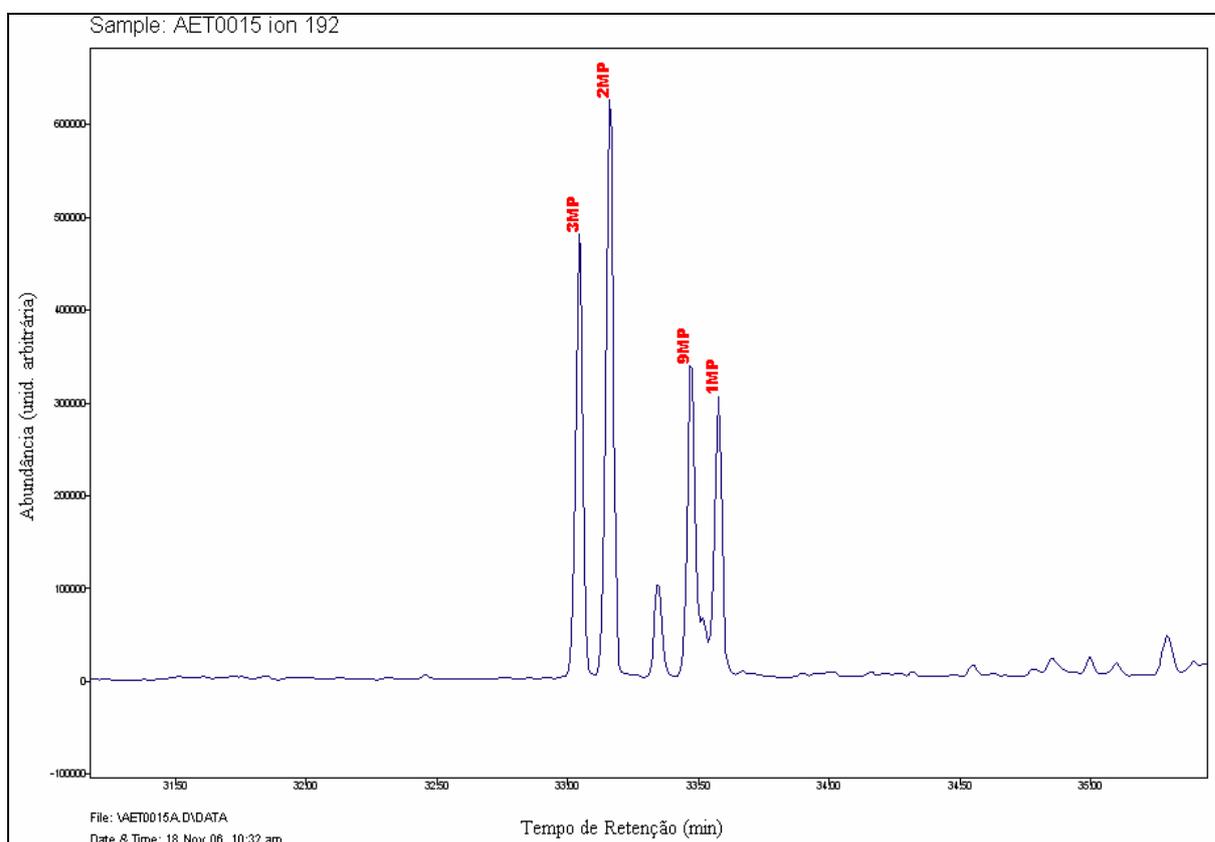


Fig. 5.13 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 192 da amostra AET15.

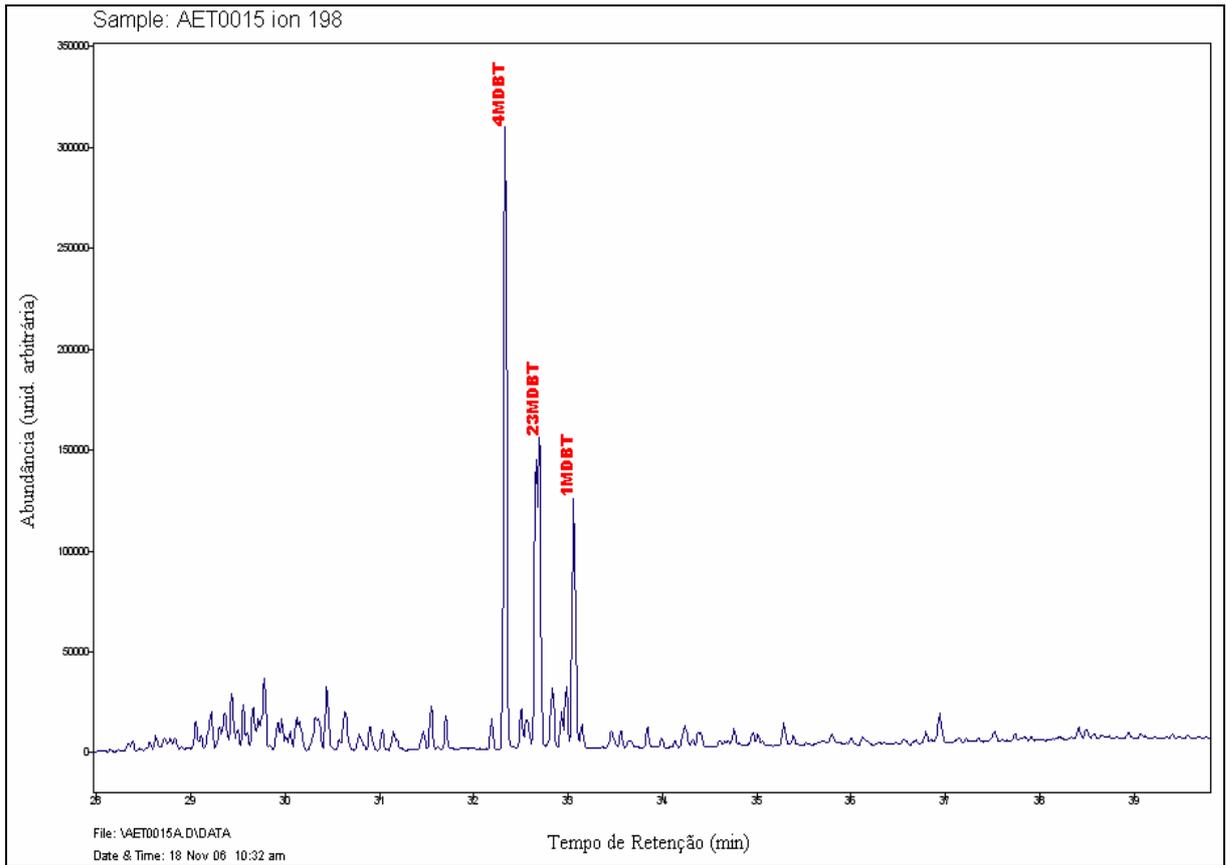


Fig. 5.14 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 198 da amostra AET15.

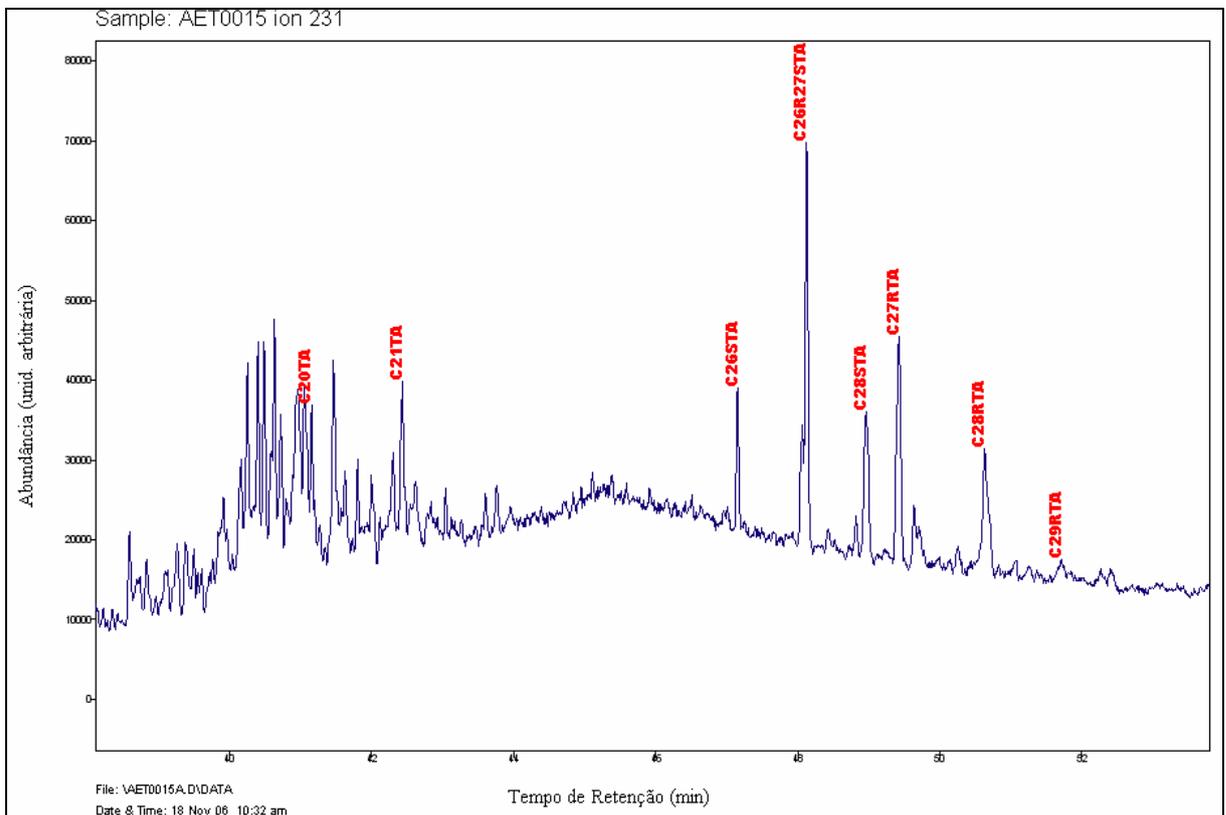


Fig. 5.15 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 231 da amostra AET15.

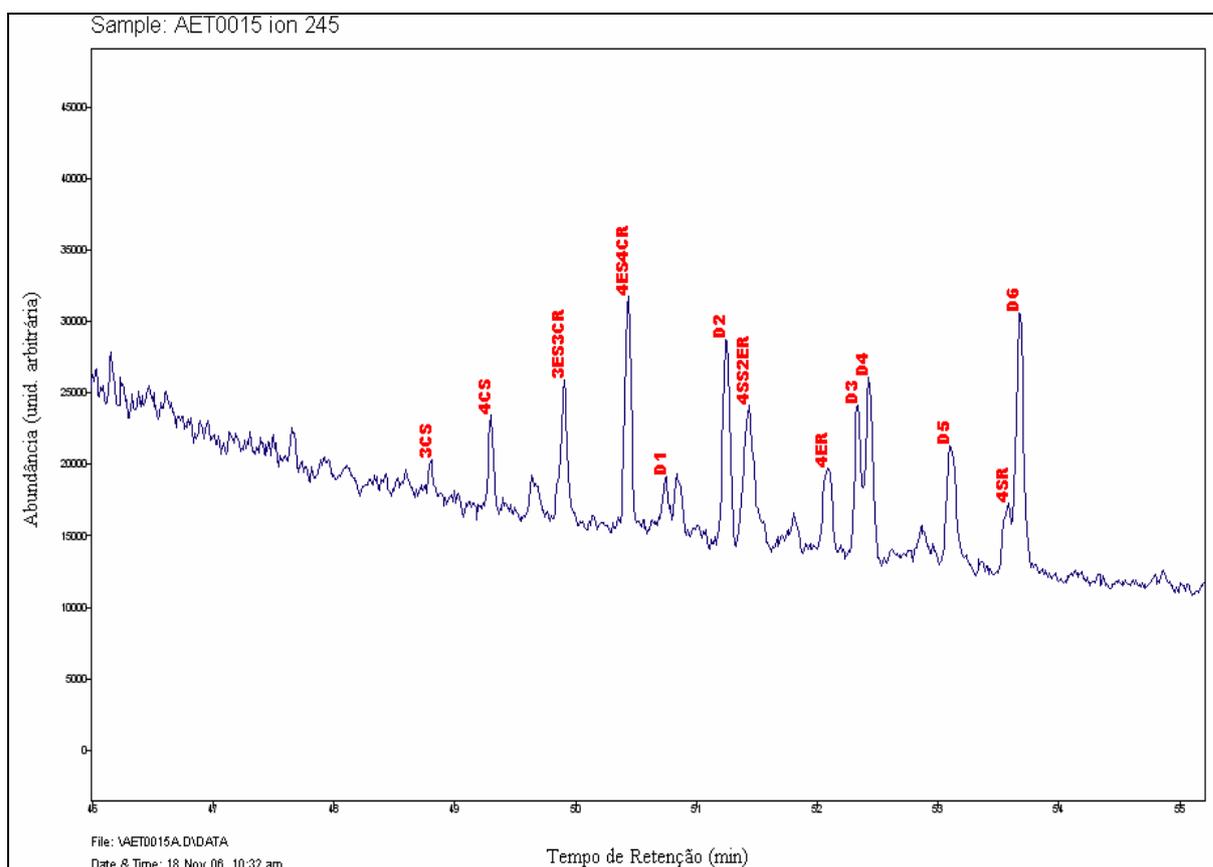


Fig. 5.16 – Cromatograma de massas (parcial) do íon m/z 245 da amostra AET15.

Da análise dos cromatogramas de massas dos íons m/z 178, 184, 192 e 198, foi caracterizada a presença dos HPAs Fenantreno e Dibenzotiofeno, bem como dos seus homólogos metilados. Da análise dos cromatogramas de massas dos íons m/z 231 e 245, foi possível observar a presença de esteróides triaromáticos, esteróides triaromáticos metilados e dinosteróides triaromáticos.

5.4.2 – Identificação da embarcação autora do derrame por CG-EM

Da comparação do derrame com as fontes suspeitas, por CG-EM, concluiu-se que: Da análise dos cromatogramas de massas do íon m/z 177 das amostras das fontes suspeitas e do derrame (não apresentados), observa-se que há grande variação nas intensidades relativas do 25-norhopano frente ao $C_{30}\alpha\beta$ hopano (25Nor/Hop177), com algumas amostras em que o 25-norhopano praticamente inexistente. Tal observação indica, pelo menos para este caso, um elevado potencial para a identificação da fonte, por comparação com as amostras em triplicata do derrame, que apresentaram um valor elevado para a razão 25Nor/Hop177, indicando uma abundância relativamente elevada para o 25-norhopano, conforme pode ser observado na tabela 8.1 do apêndice A. Observa-se que, isoladamente, esta razão indica que somente a

amostra AET04 apresenta elevada similaridade com o conjunto de amostras do derrame, com as amostras AET01 e AET06 apresentando razoável similaridade. Todas as demais fontes suspeitas diferem significativamente das amostras em triplicata do derrame com base somente nos dados desta razão de diagnóstico. Segundo PETERS et al (2005), via de regra, o 25-norhopano e outros norhopanos são mais resistentes a biodegradação do que os hopanos e esteranos, sendo possivelmente formados por biodegradação de hopanos. BROOKS et al (1988) observou que na natureza ocorrem dois mecanismos de biodegradação de hopanos: um em que 25-norhopanos se formam antes dos esteranos serem alterados e outro em que os esteranos são alterados antes dos hopanos e os 25-norhopanos não se formam. A presença de 25-norhopanos, somada a presença de alcanos lineares e isoprenóides bem definidos pode indicar que o óleo derramado na baía de São Marcos seria constituído de uma mistura de óleos, com contribuição de óleos biodegradados.

Da análise do íon m/z 191 das amostras das fontes suspeitas, cujos cromatogramas de massas são apresentados no final deste capítulo, observa-se que há grande variação nas intensidades relativas dos terpanos tricíclicos, com as amostras AET01 e AET06 apresentando a maior similaridade visual, bem como algumas amostras em que esta série de terpanos praticamente inexistente. Tal observação indica, como observado da análise do íon m/z 177, um elevado potencial para a identificação da fonte, por comparação com as amostras em triplicata do derrame, que apresentaram abundância relativamente elevada de terpanos tricíclicos. A utilização de terpanos tricíclicos na identificação de derrames baseia-se também na sua elevada estabilidade. Segundo PETERS et al (2005) os terpanos tricíclicos são mais estáveis que muitos outros terpanos, o que se pode também concluir da escala proposta por WENGER e ISAKSEN (2002), apresentada na figura 2.11. WHITTAKER e POLLARD (1997) avaliaram diversos índices para correlação de fontes de hidrocarbonetos de petróleo no meio ambiente, por meio de intemperização física artificial de amostras de óleos. Estes autores concluíram que a R_d terpanos tricíclicos/hopanos está entre os melhores índices para distinguir óleos de diferentes origens. Terpanos tricíclicos na faixa de C_{19} - C_{29} estão sempre presentes em amostras de óleos e extratos de rochas geradoras. DE GRANDE et al (1993), identificaram homólogos de terpanos tricíclicos estendidos até C_{54} em amostras de petróleos e extratos de rochas de diferentes ambientes deposicionais do Brasil. HOLBA et al (2001) apud PETERS et al (2005) propuseram a utilização da razão de terpanos tricíclicos estendidos, ETR, como um parâmetro útil para diferenciar óleos gerados a partir de rochas formadas nos períodos Triássico, Jurássico Inferior e Jurássico Médio/Superior.

A figura 5.17 apresenta o gráfico de dispersão para a razão 25Nor/Hop177 versus TR23/H30. Conforme pode ser observado, apesar da razão 25Nor/Hop177, isoladamente

apresentar uma maior similaridade com a amostra AET04, o gráfico desta razão frente à TR23/H30, indica que esta amostra não apresenta correlação com o derrame. É possível concluir que as amostras AET01 e AET06 apresentam elevada similaridade com o conjunto de amostras do derrame, com a amostra AET01 apresentando maior semelhança. Todas as demais amostras diferem significativamente.

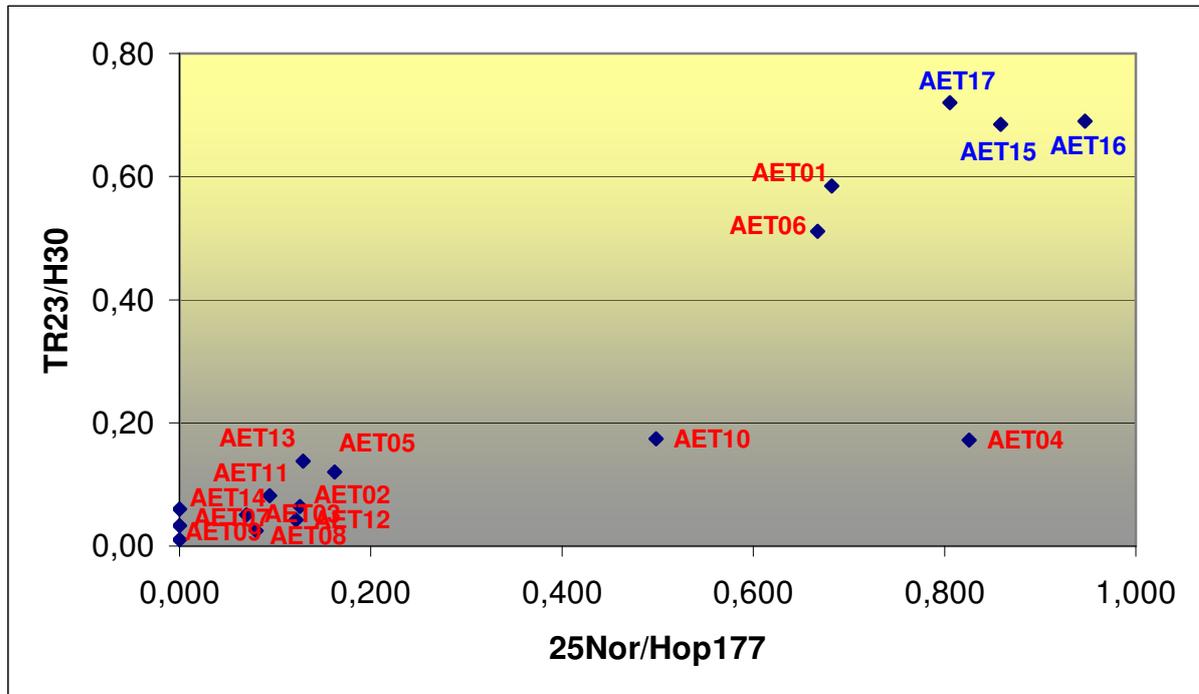


Fig. 5.17 – Gráfico de dispersão de 25Nor/Hop177 versus TR23/H30.

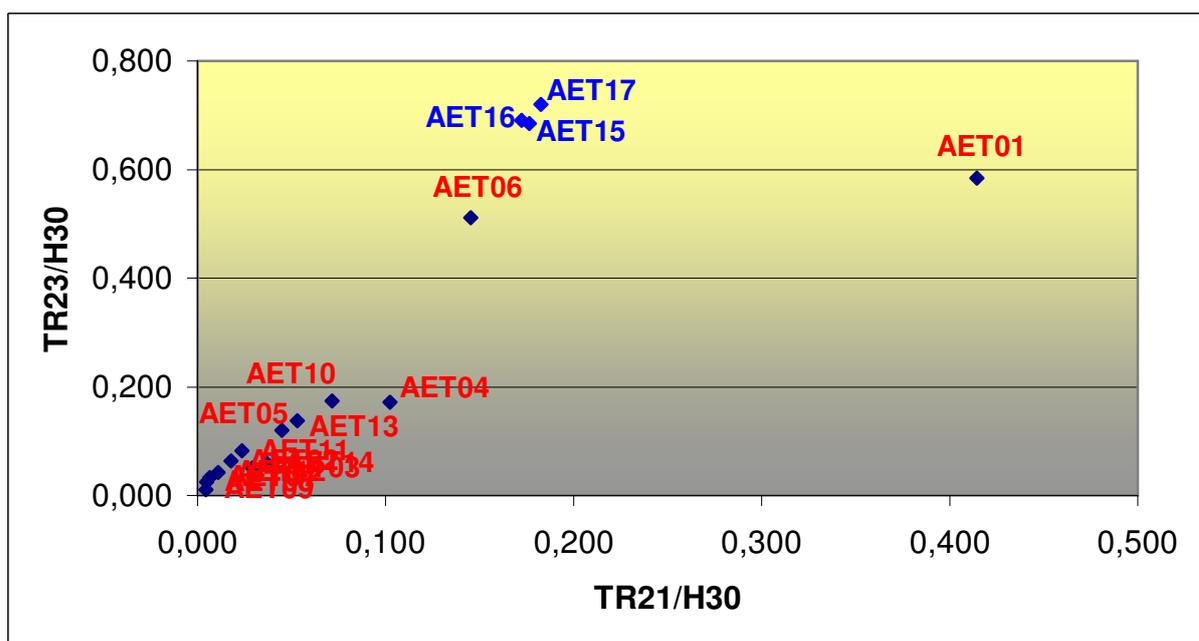


Fig. 5.18 – Gráfico de dispersão de TR21/H30 versus TR23/H30.

Porém, analisada novamente a razão TR23/H30, dessa vez frente à TR21/H30, como pode ser notado na figura 5.18, a amostra AET06 é a única que permanece próxima ao conjunto em triplicata do derrame. A amostra AET01, que apresentou similaridade ligeiramente mais elevada pela análise do gráfico da figura 5.17, agora destoa de forma significativa, enquanto a amostra AET06 manteve a tendência anteriormente observada.

A figura 5.19 apresenta o gráfico de dispersão de Tricíclicos/Hopanos versus ETR. Como nos casos anteriores, ocorre nítida separação entre o conjunto formado pelas amostras do derrame, agrupadas com as amostras AET01 e AET06, e as demais amostras. Neste caso, a amostra AET06 é ligeiramente mais similar do que a amostra AET01, o que indica que ambas são bastante parecidas entre si e com o óleo derramado sob a ótica dos terpanos tricíclicos. Da comparação visual entre essas amostras pelos seus cromatogramas de massas do íon m/z 191, figuras 5.40 e 5.45, conclui-se que nenhuma coincide perfeitamente em todos os picos, porém a amostra AET06 aparenta maior similaridade. Dada a elevada variação observada entre as amostras analisadas, os resultados obtidos permitiram chegar-se à mesma conclusão apresentada por WHITTAKER e POLLARD (1997), relativa à qualidade da razão Tricíclicos/Hopanos no estabelecimento de relações entre óleos.

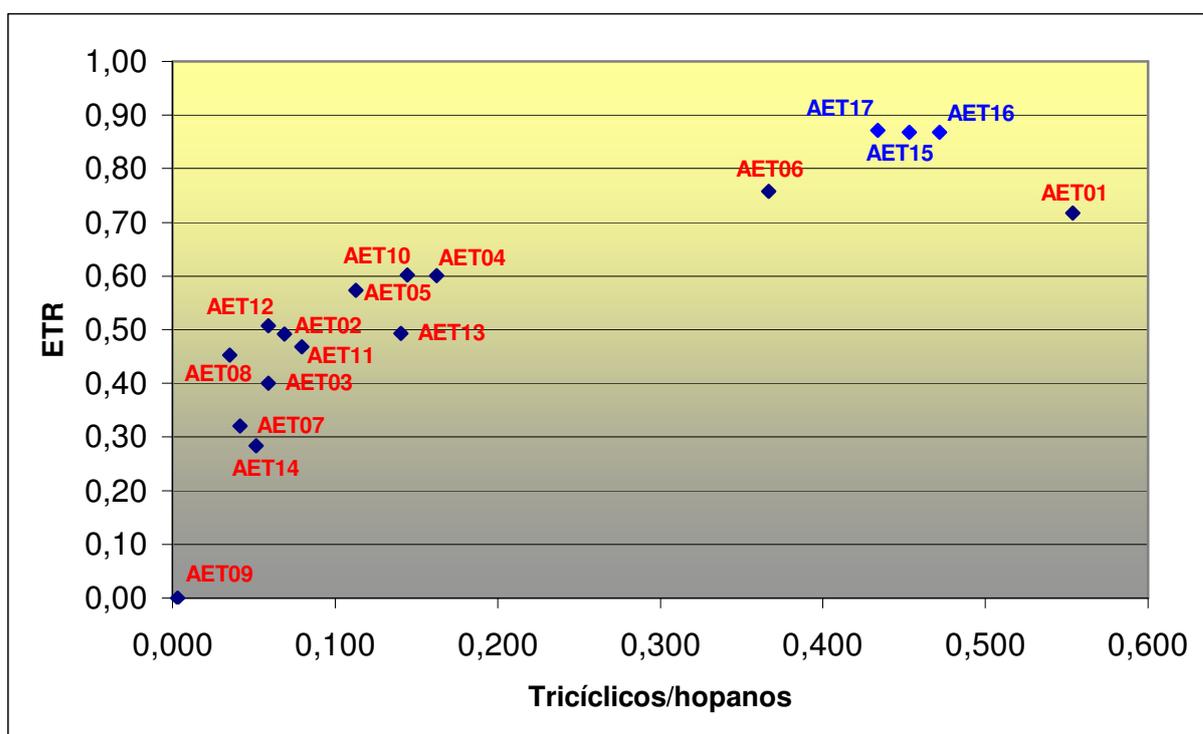


Fig. 5.19 – Gráfico de dispersão de Tricíclicos/Hopanos versus ETR.

Da análise das R_d desenvolvidas a partir dos cromatogramas de massas do íon m/z 218 das amostras das fontes suspeitas e do derrame (não apresentados), observou-se que as razões 27/29 e 28/29 $\beta\beta$ esteranos apresentaram elevada variação nas suas intensidades relativas, o

que permitiu sua utilização na identificação da fonte do derrame. Razões envolvendo C_{27} , C_{28} e C_{29} $\beta\beta$ esteranos (m/z 218) são consideradas altamente específicas para correlação, sendo extensamente utilizadas para mostrar relações entre óleos e/ou rochas geradoras (PETERS et al, 2005). A razão 28/29 esteranos é um parâmetro utilizado no estabelecimento da idade de óleos, que permite datar óleos com baixa contribuição de matéria orgânica terrestre. Segundo PETERS et al (2005), o petróleo originado a partir de rochas geradoras marinhas apresentou um acréscimo no conteúdo relativo de C_{28} esteranos e um decréscimo no de C_{29} esteranos, relacionadas ao aumento da diversidade dos organismos fitoplanctônicos ao longo do tempo. Apesar de este parâmetro não ser suficientemente preciso para determinar a idade de rochas geradoras, é possível distinguir óleos do Cretáceo Superior e do Terciário de óleos do Paleozóico ou mais antigos (GRANTHAM e WAKEFIELD, 1988 apud PETERS et al, 2005).

A tabela 5.5 apresenta a distribuição de C_{27} , C_{28} e C_{29} $\beta\beta$ esteranos (S+R) para as fontes suspeitas e para as amostras em triplicata do derrame, bem como as razões 27/29 e 28/29 $\beta\beta$ esteranos.

Tabela 5.5 – Distribuição de 27, 28 e 29 $\beta\beta$ esteranos para as amostras analisadas

AMOSTRA	27/(27-29) esteranos (%)	28/(27-29) esteranos (%)	29/(27-29) esteranos (%)	27/29 ABB218	28/29 ABB218
AET01	47,73	19,68	32,59	1,4646	0,6039
AET02	29,92	25,68	44,40	0,6739	0,5784
AET03	26,91	22,02	51,07	0,5269	0,4312
AET04	33,62	24,99	41,39	0,8123	0,6038
AET05	34,14	25,61	40,23	0,8486	0,6366
AET06	36,37	30,17	33,46	1,0870	0,9017
AET07	31,74	15,64	52,62	0,6032	0,2972
AET08	27,06	24,54	48,40	0,5591	0,5070
AET09	24,22	22,83	52,95	0,4574	0,4312
AET10	36,70	25,65	37,65	0,9748	0,6813
AET11	34,21	21,78	44,01	0,7773	0,4949
AET12	31,72	24,50	43,78	0,7245	0,5596
AET13	35,15	25,53	39,32	0,8939	0,6493
AET14	28,94	26,02	45,04	0,6425	0,5777
AET15	38,43	29,54	32,03	1,1998	0,9223
AET16	39,56	28,77	31,67	1,2491	0,9084
AET17	40,35	28,00	31,65	1,2749	0,8847

Por meio do diagrama ternário da figura 5.20, observa-se que a única amostra que apresenta correlação clara com as amostras do derrame é a AET06. Dentre as demais amostras, a que apresenta maior similaridade é a amostra AET10, seguida das amostras

AET04, AET05 e AET13, todas plotadas a uma distância consideravelmente maior quando comparadas à amostra AET06. Com base na distribuição de C_{27} , C_{28} e C_{29} $\beta\beta$ esteranos, conclui-se que amostra AET06 é a única que pode ter ocasionado o derrame observado na Baía de São Marcos, permitindo então descartar as demais fontes suspeitas.

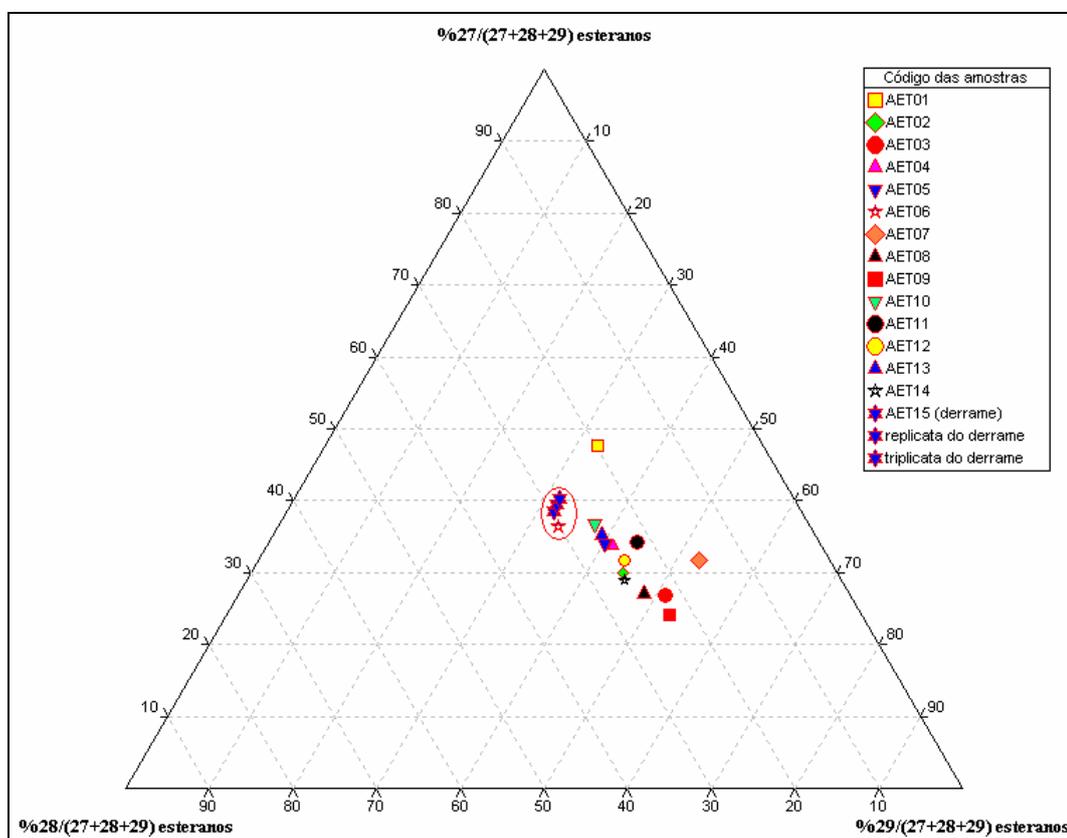


Fig. 5.20 – Diagrama ternário da distribuição de 27–29 $\beta\beta$ esteranos para as amostras analisadas.

A figura 5.21 apresenta o gráfico de dispersão de 28/29 $\beta\beta$ esteranos (m/z 218) versus a razão diasteranos/esteranos regulares (m/z 217). Da sua análise observa-se que todas as amostras encontram-se afastadas do conjunto de amostras em triplicata do derrame, à exceção da amostra AET06. Considerados esses parâmetros, novamente a amostra AET06 apresenta a maior similaridade com o óleo derramado. Diferentemente da avaliação dos terpanos tricíclicos, a amostra AET01 não aparenta elevada similaridade com as amostras do óleo derramado, porém a amostra AET10, que havia diferido de forma significativa sob a ótica desses terpanos, mostrou similaridade mais elevada com o derrame do que a amostra AET01 e também do que as amostras AET05 e AET13 – bastante similares com o derrame sob a ótica das análises por CG-DIC – quando analisada sob a ótica dos $\beta\beta$ esteranos. A amostra AET13 diferiu significativamente quando avaliada sob a ótica da razão DIA/REG Col.

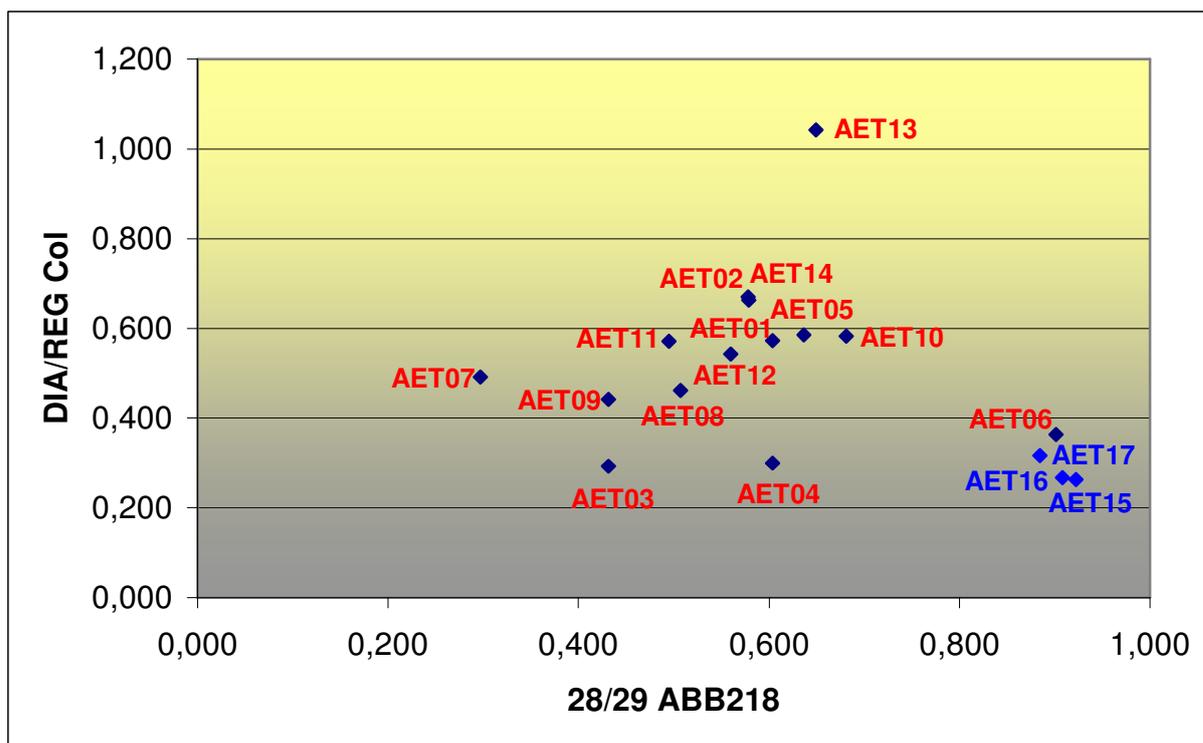


Fig. 5.21 – Gráfico de dispersão de 28/29 ββ esteranos versus diasteranos/esteranos regulares para as amostras analisadas.

WANG et al (2006) recomendam a utilização de esteróides triaromáticos na identificação forense de derrames por conta de sua elevada resistência à biodegradação. Apesar da elevada similaridade, em geral, demonstrada pela amostra AET06 com o derrame, algumas razões de diagnóstico desenvolvidas, obtidas a partir de picos oriundos do cromatograma de massas dos íons m/z 231 e m/z 245, não se mostraram adequadas para correlação neste estudo. BARAKAT et al (2002) verificou, em estudo de intemperização natural de resíduos oleosos no Egito, que as razões moleculares de esteróides triaromáticos – particularmente C28RTA/C28STA, C27RTA/C28RTA e C28STA/C26R27STA – se mostraram adequadas para identificar fontes de hidrocarbonetos por terem apresentado pequena variação ao longo de vários estágios de intemperização, correlacionando-se com o óleo cru original.

A figura 5.22 apresenta as razões C26STA/C28STA versus C27RTA/C28RTA plotadas para as amostras analisadas. Pode-se observar que as razões estabelecidas apresentam elevada variação entre as diversas fontes suspeitas, indicando um alto potencial para correlação, e que a única amostra correlacionada com o óleo derramado é a AET10. Tal conclusão é incoerente com os resultados até aqui obtidos, indicando uma outra embarcação como autora do derrame. A amostra AET06, apesar de ser a segunda mais próxima das amostras em triplicata do derrame, encontra-se à uma distância razoável desse conjunto.

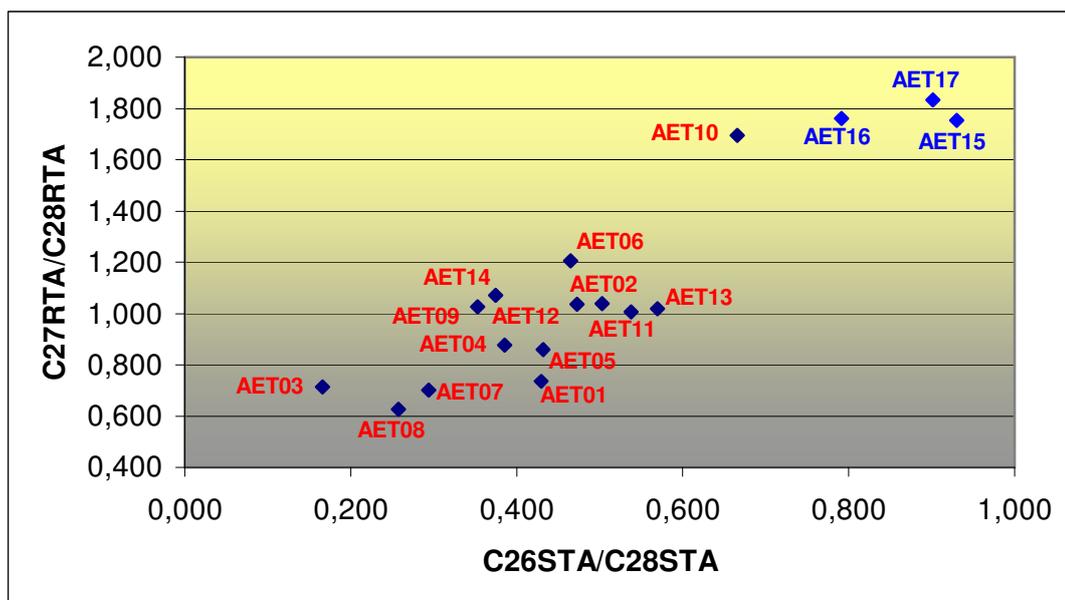


Fig. 5.22 – Gráfico de dispersão de C26STA/C28STA versus C27RTA/C28RTA para as amostras analisadas.

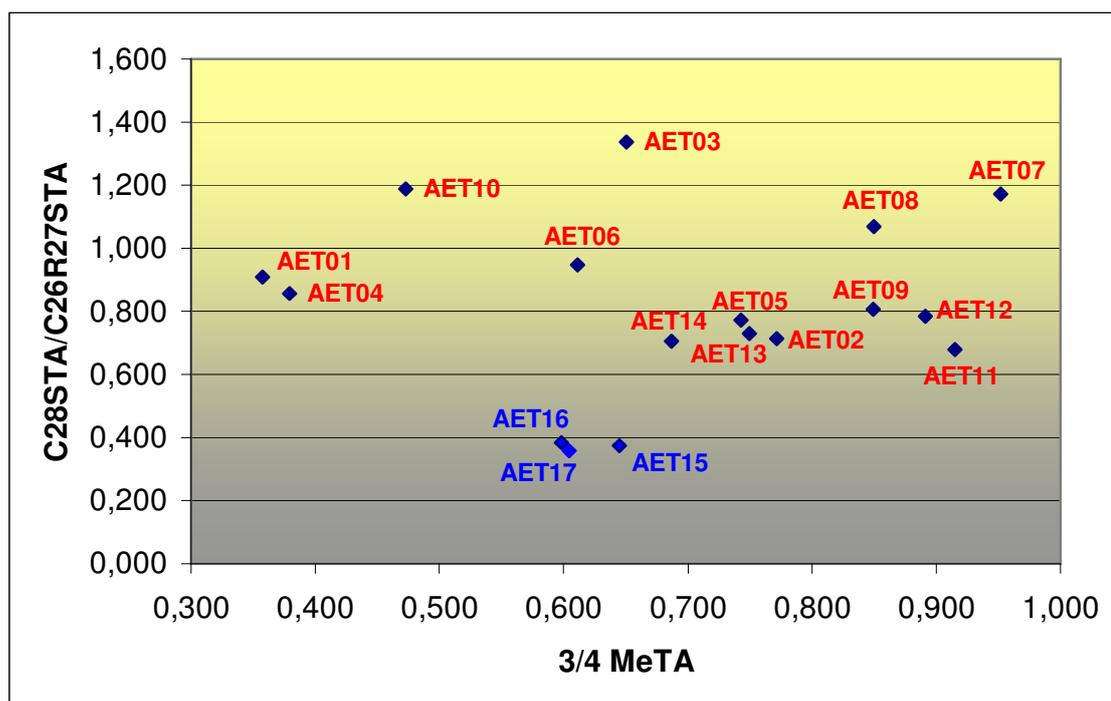


Fig. 5.23 – Gráfico de dispersão de C26STA/C28STA versus C27RTA/C28RTA para as amostras analisadas.

A figura 5.23 apresenta o gráfico de dispersão para as razões 3/4-metil esteróides triaromáticos versus C28STA/C26R27STA. Da sua análise, observa-se que nenhuma amostra apresenta correlação clara com o derrame. Além disso, a amostra mais similar, AET14, não coincidiu com o derrame em nenhum dos outros quesitos até aqui apresentados. A amostra

AET10, mais similar pela análise da figura 5.22, dista consideravelmente das amostras do derrame.

Para esclarecer esta questão imposta pelos resultados, foi efetuada avaliação visual nos cromatogramas de massas do íon m/z 231 das amostras AET06 e AET10, comparando-os com uma das amostras do óleo derramado, a qual é apresentada na figura 5.24.

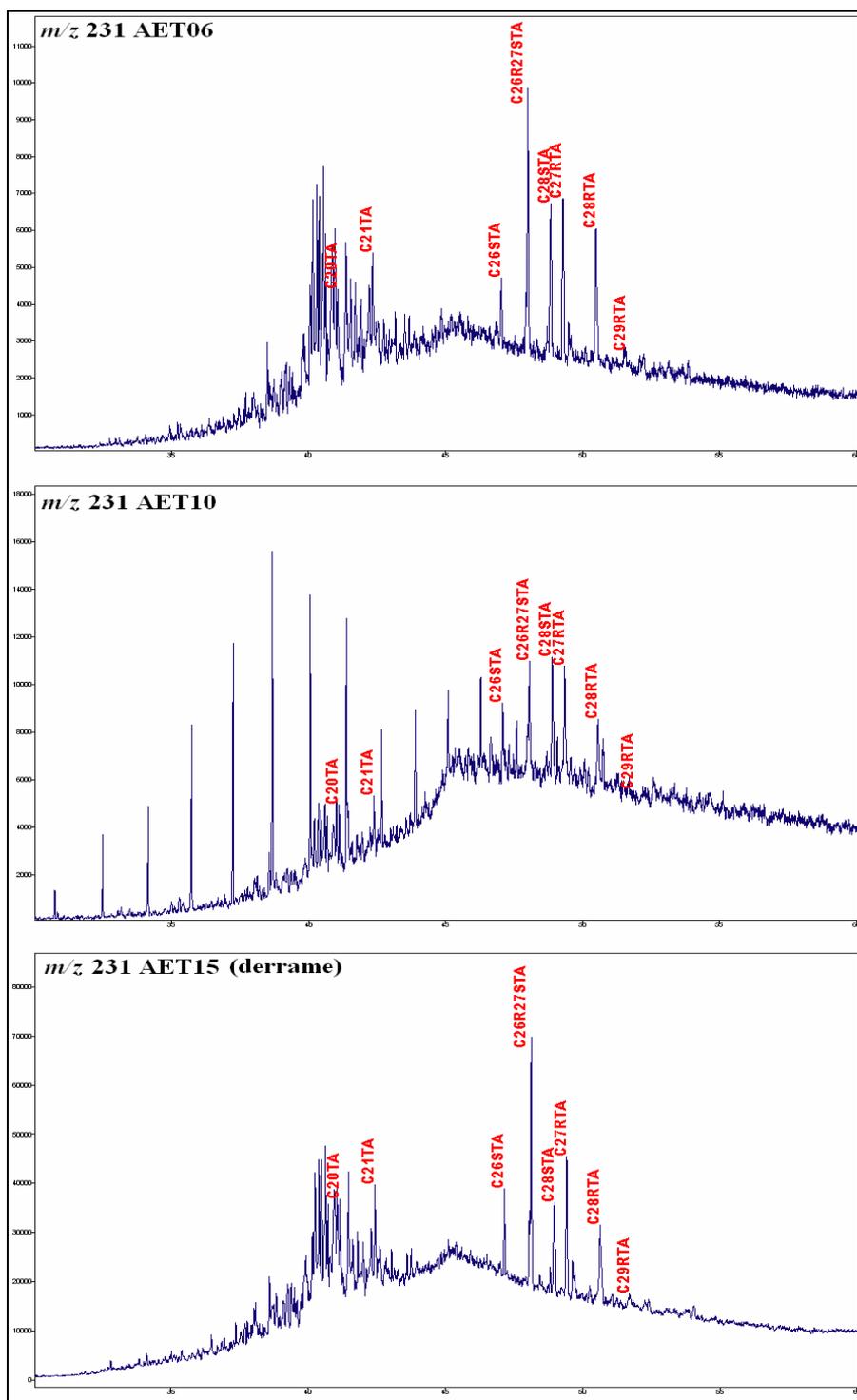


Fig. 5.24 – Cromatogramas de massas (parciais) do íon m/z 231, obtido da análise da fração de aromáticos das amostras AET06, AET10 e AET15 (derrame).

Da comparação visual dos cromatogramas de massas do íon m/z 231 das amostras AET06, AET10 e AET15, fica clara a não coincidência entre as amostras AET10 e AET15 (derrame), tanto pelo diferente perfil visual quanto pela presença de diversos picos não identificados na amostra AET10, descartando uma possível autoria da embarcação EB ÍNDIA para o episódio em estudo. Além disso, o perfil da amostra AET06 confirma sua alta similaridade com o óleo derramado, evidente pela semelhança do seu cromatograma com o da amostra AET15 e coerente com outros dados obtidos. Esta incoerência observada quanto à utilidade da análise de algumas razões de diagnóstico dos esteróides triaromáticos em relação à literatura pode ser devida a uma baixa sensibilidade do equipamento utilizado na análise de tais compostos por CG-EM. PETERS et al (2005) propõem a utilização de esteróides triaromáticos como parâmetro de correlação, porém recomendam a utilização de CG-EM-EM, técnica não disponível para a realização deste estudo. Com isso, apesar de WANG et al (2006) e BARAKAT et al (2002) indicarem os esteróides triaromáticos para correlação entre óleos, este estudo concluiu que o estabelecimento de razões relativas entre tais compostos por CG-EM convencional não se prestou à identificação do derrame por conta das variações apresentadas.

Do mesmo modo que algumas R_d se mostraram altamente específicas, para identificar a fonte do derrame, apontando independentemente para a amostra AET06, outras razões desenvolvidas se mostraram pouco úteis para este fim, principalmente pela pequena variação observada entre as diferentes amostras analisadas. As distribuições de homohopanos, por exemplo, apresentaram variação pouco significativa, exceto para umas poucas amostras com propriedades muito diferentes do óleo derramado. A figura 5.25 apresenta a distribuição de homohopanos para as amostras analisadas, expressa em porcentagem do total de homohopanos de C_{31} a C_{35} , obtida a partir dos dados constantes da tabela 8.1 do apêndice A. Da sua análise, só é possível concluir que a amostra AET09 difere de forma significativa do óleo derramado nas distribuições de C_{31} e C_{35} homohopanos, apresentando uma distribuição relativa crescente com o grau de alquilação, e que as amostras AET03 e AET14 também destoam das demais. Todas as outras amostras apresentam distribuição similar entre si e com o óleo derramado na Baía de São Marcos. Apesar de PETERS et al (2005) indicarem que homohopanos são úteis para avaliar condições redox de rochas-geradoras e também para correlações, este estudo concluiu por sua pouca utilidade para diferenciar os óleos analisados entre si.

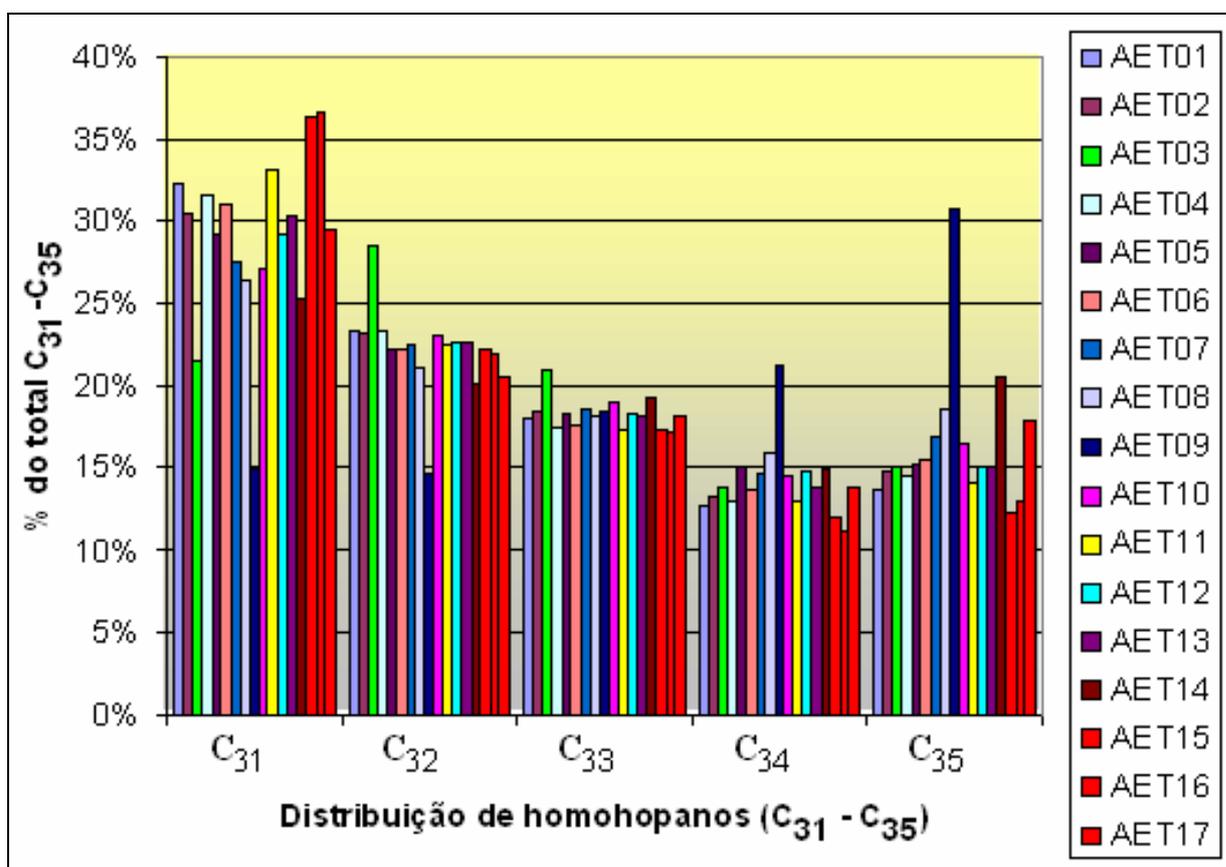


Fig. 5.25 – Distribuição de homohopanos para as amostras analisadas.

Razões de diagnóstico de HPAs, como desenvolvidas neste estudo, não se mostraram úteis na diferenciação entre as amostras. Segundo PETERS et al (2005), distribuições ou “fingerprints” de HPAs são frequentemente utilizadas para comparar fontes de petróleo. Os HPAs mais abundantes em petróleos são os naftalenos, fenantrenos, fluorenos e crisenos, com grau de alquilação variando de C₀ a C₄, com os C₁ e C₂ apresentando maior abundância que seus homólogos não alquilados (C₀) e, usualmente, em maior abundância que os homólogos C₃ e C₄. Já as concentrações de C₀ a C₃ dibenzotiofenos em óleos são dependentes das características de sua rocha-geradora. DOUGLAS et al (1996) verificaram a susceptibilidade de biomarcadores e HPAs por meio da análise de dados obtidos em estudo de biorremediação de sedimentos contaminados por óleo, realizado na região de Prince William Sound, Alaska, após o acidente ocorrido em 1989 com o navio-petroleiro Exxon Valdez. Os autores concluíram que o grau de remoção de HPAs decresce com o aumento do número de anéis e que, dentro de uma mesma série homóloga, decresce com o aumento da alquilação. Seus estudos demonstraram que razões estabelecidas entre C₂-dibenzotiofenos e C₂-fenantrenos e entre C₃-dibenzotiofenos e C₃-fenantrenos permaneceram inalteradas até cerca de 70% de remoção dos hidrocarbonetos totais, tendo apresentado alterações somente na avaliação de

derrames muito antigos. A figura 5.26 apresenta o gráfico de dispersão para 1MDBT/DBT versus 23MDBT/DBT.

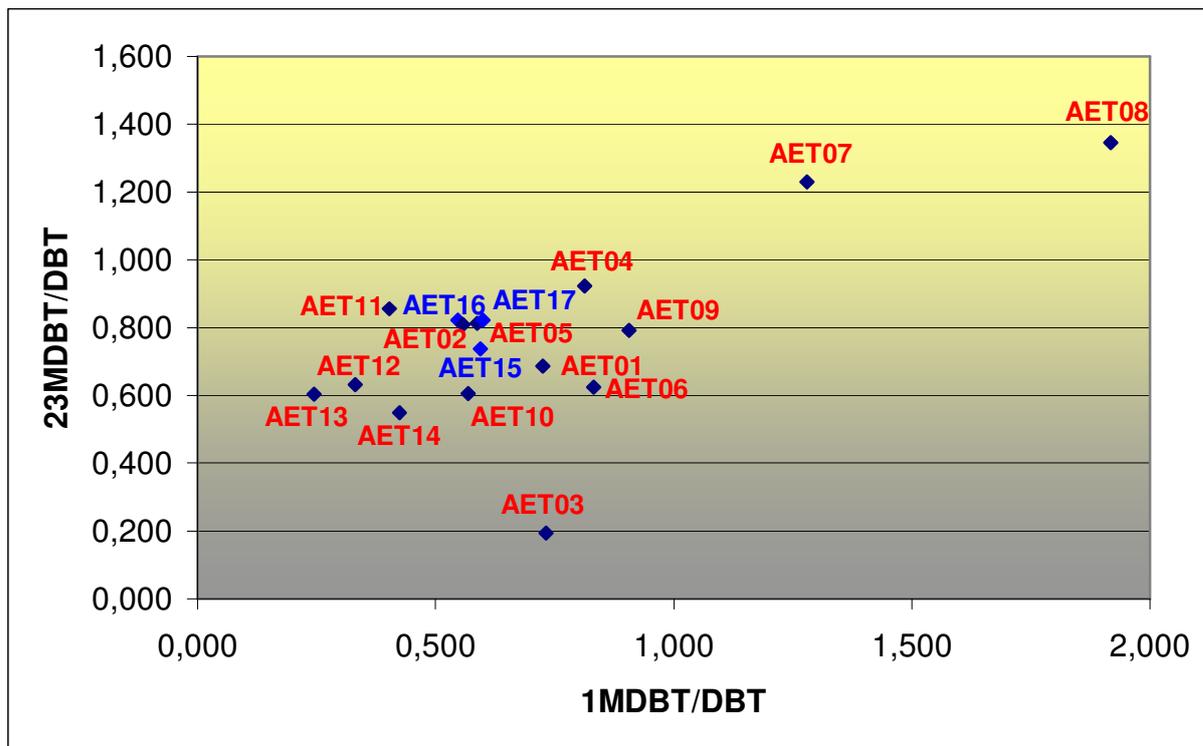


Fig. 5.26 - Gráfico de dispersão de 1-MDBT/DBT versus 2 e 3-MDBT/DBT para as amostras analisadas.

Da sua análise, conclui-se que o óleo derramado encontra elevada similaridade com as amostras AET02 e AET05, esta última considerada coincidente com derrame das análises por CG-DIC. Porém, à exceção das amostras AET03, AET07 e AET08, todas as demais amostras apresentaram, pelo menos, razoável similaridade com as amostras em triplicata do derrame (AET15, AET16 e AET17), incluindo as amostras AET09 e AET14, que já tinham sido descartadas desde as análises realizadas por CG-DIC. Com isso, ficou claro que tais razões não demonstraram elevada capacidade de correlação.

Do mesmo modo, a figura 5.27, apresenta o gráfico de dispersão para 1/9MP versus 3/2MP. Da sua análise, pode-se concluir, como no caso anterior, que não é possível extrair nenhuma conclusão acerca da identidade do autor do derrame, já que tanto ocorre razoável variação entre as amostras em triplicata do derrame, quanto também ocorre um agrupamento similar ao observado quando da avaliação das razões 1MDBT/DBT versus 23MDBT/DBT.

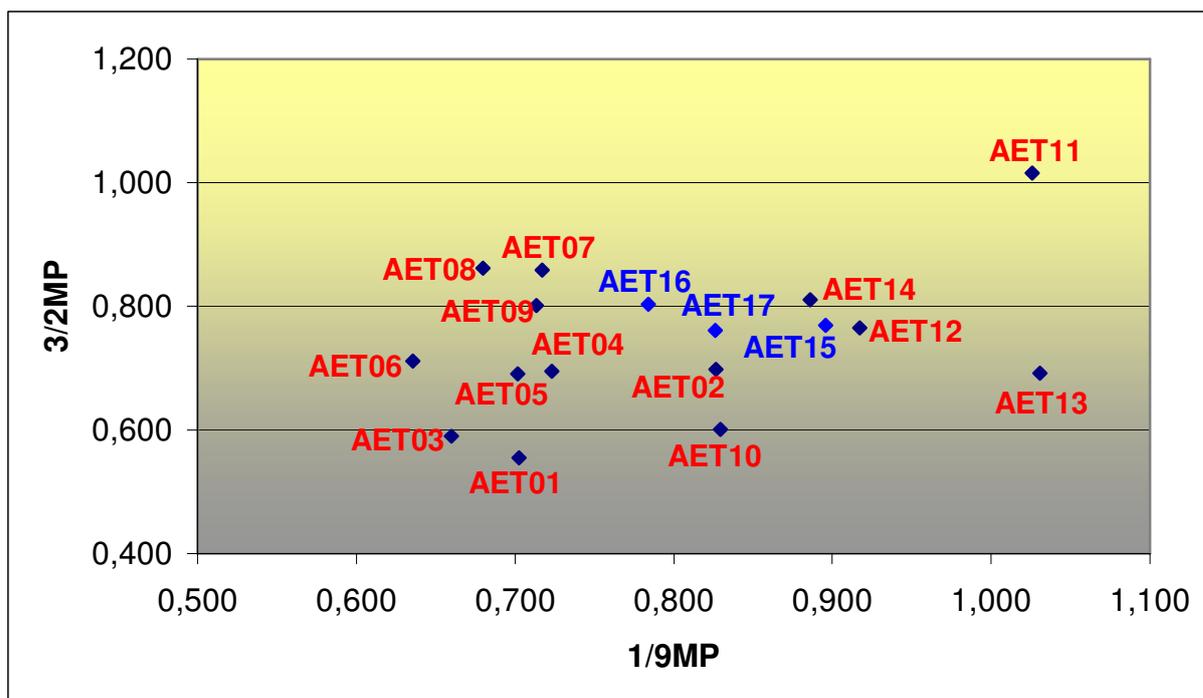


Fig. 5.27 - Gráfico de dispersão de 1/9-MP versus 3/2-MP para as amostras analisadas.

Neste estudo, as razões avaliadas foram estabelecidas a partir de C_0 e C_1 fenantrenos e dibenzotiofenos, mais susceptíveis a intemperização. Considerando que algumas amostras de fontes suspeitas podem ter sofrido alguma intemperização a bordo, como anteriormente mencionado, tais R_d , obtidas de HPAs, se mostraram inadequadas à identificação da fonte. Sobretudo devido ao fato de o Brasil ser um país tropical, cujas características ambientais podem alterar mais facilmente a proporção entre compostos menos refratários de um óleo no meio ambiente, a escolha de índices baseados em C_0 e C_1 fenantrenos e dibenzotiofenos pode ser pouco específica para determinar o “fingerprint” por meio dos HPAs. Todos esses fatores podem ter contribuído para a baixa qualidade na discriminação das amostras por meio de razões envolvendo o uso de HPAs.

Apesar de, como exposto na tabela 5.4, as amostras AET01, AET07, AET08, AET09 e AET14 apresentarem grandes diferenças quando comparadas com a amostra AET15, as mesmas se mostram similares ao óleo derramado em algumas razões de diagnóstico menos específicas. Das análises por CG-EM, as razões estabelecidas a partir das intensidades relativas de terpanos tricíclicos e $\beta\beta$ -esteranos se mostraram altamente específicas para correlação, identificando a amostra AET06 como a mais similar ao derrame, em conclusão coincidente com os resultados das análises por CG-DIC, $\delta^{13}C$ “whole oil” e metais. Não obstante, outras amostras também se mostraram compatíveis com o derrame – ou pelo menos razoavelmente similares – sob a ótica de determinadas razões de diagnóstico, notadamente a amostra AET10 (quando comparada sob a ótica de algumas razões de esteróides

triaromáticos) e a amostra AET01 (quando comparada sob a ótica de algumas razões de terpanos tricíclicos), conforme se depreende da análise isolada das razões constantes das tabelas 8.1 e 8.2 do apêndice A. Por isso, torna-se interessante avaliar aquelas amostras que se mostraram mais similares com o derrame por meio de uma abordagem complementar que permita avaliar visualmente uma maior quantidade de parâmetros. Dentre as diversas formas de avaliar visualmente as diferenças entre amostras, aquelas descritas no capítulo 3, por meio da utilização de dendrogramas ou gráficos de escores obtidos a partir do tratamento multivariado de dados, pareceram bastante adequadas.

5.5 – Identificação da fonte do derrame por meio da análise multivariada dos resultados

Conforme pôde ser observado nos itens anteriores, concluir pela autoria do derrame ocorrido na Baía de São Marcos somente com base em gráficos de dispersão de duas variáveis pode ser uma estratégia equivocada, dependendo das amostras (origem, estado de preservação) e das R_d utilizadas. Neste estudo, dependendo dos índices utilizados, a autoria poderia ser atribuída a uma ou outra embarcação, de modo que tal abordagem permite a interpretação dos dados conforme o interesse do caso, sendo passível de contestação. Para duas amostras iguais, como o derrame e sua fonte, idealmente todos os parâmetros deveriam ser coincidentes. Ocorre que, mesmo tendo sido coletados e estando derrame e fonte num mesmo conjunto de amostras, é possível que sejam observadas diferenças nos resultados das análises, por conta da possível susceptibilidade a intemperização de algumas R_d utilizadas, por imprecisão analítica ou, ainda, por alguma contaminação. Com isso, ganha importância a avaliação das amostras por meio da estatística multivariada, em que todos os parâmetros relevantes são avaliados de forma integrada, concluindo-se, com base na análise simultânea das diversas variáveis estudadas, qual amostra apresenta a maior similaridade.

A análise multivariada neste estudo de caso foi efetuada utilizando os métodos PCA e HCA, a partir dos dados contidos nas tabelas 8.1 e 8.2 do apêndice A. Foram desenvolvidas ao todo 84 R_d , incluídas aí as discriminadas nas tabelas 4.6 e 4.7 do capítulo 4 e as obtidas a partir dos resultados das análises de determinação do $\delta^{13}C$ “whole oil” e dos teores de Ni e V.

5.5.1 – Resultados obtidos do tratamento pela Análise de Componentes Principais

O gráfico da figura 5.28 apresenta, por meio da representação de PC_1 versus PC_2 , a dispersão entre as amostras analisadas, incluídas todas as amostras e considerando todos os parâmetros constantes das tabelas 8.1 e 8.2 do apêndice A.

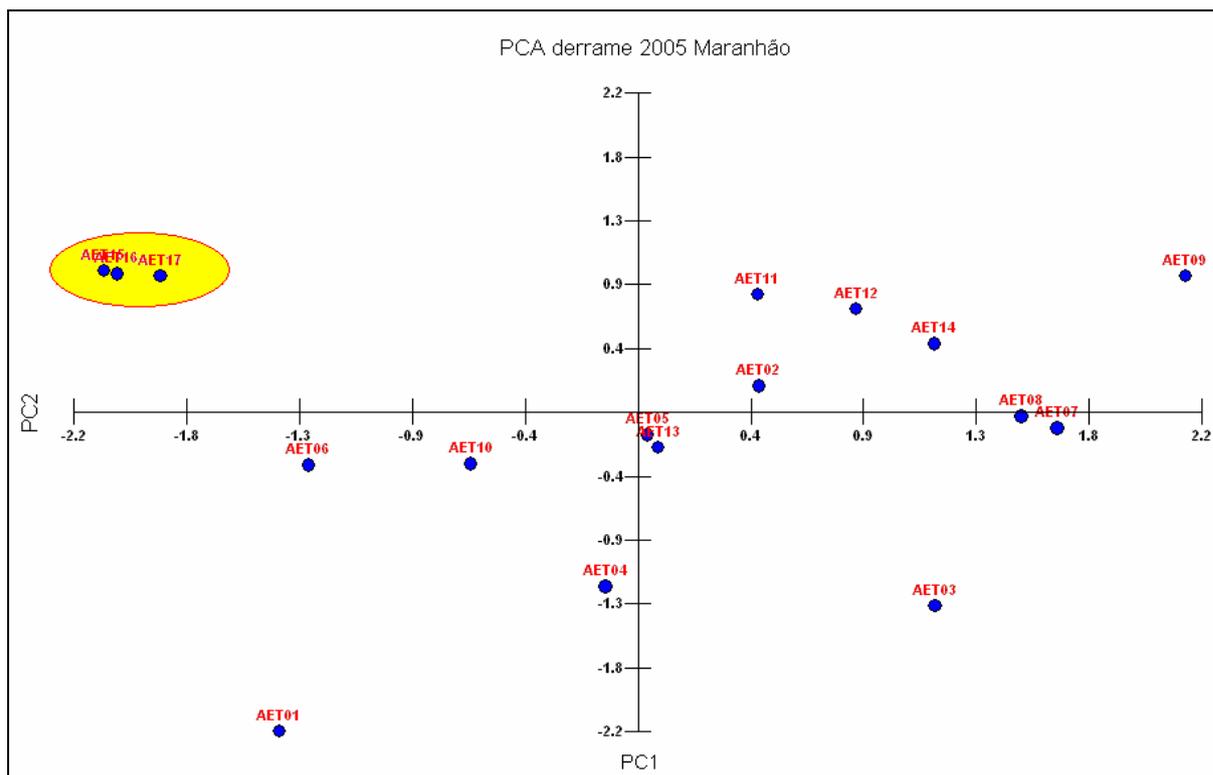


Fig. 5.28 – Gráfico de PC_1 versus PC_2 quando consideradas todas as R_d desenvolvidas.

Observa-se que a amostra AET06 é a que apresenta maior similaridade com as amostras do derrame, seguida da amostra AET10, sem que nenhuma amostra apresente contudo, correlação clara com o óleo derramado. Relativamente às demais amostras, nota-se que as amostras AET07 e AET08, pertencentes a uma mesma embarcação e presumivelmente constituídas da mesma amostra, indicam tratar-se realmente de uma mesma amostra, tal a similaridade observada visualmente, apesar de diferirem em alguns parâmetros. A análise por PCA explicou, somados os fatores PC_1 e PC_2 , 51,17% da variância total observada. Portanto, a maior parte da variância total entre as amostras é explicada neste gráfico bidimensional. Por conta do tipo de matriz analisada, o petróleo e seus derivados, cujas amostras incluem milhares de substâncias diferentes em sua composição, é possível que não se consiga explicar toda (ou quase toda) a variação existente com apenas duas componentes principais. Da análise dos dados da PCA, observa-se que são necessárias 9 componentes principais para explicar mais de 90% da variância total, não sendo contudo, possível uma representação gráfica em 9 dimensões. Cabe ressaltar que este gráfico foi obtido considerando 84 variáveis, algumas possivelmente afetadas por fontes de erro, como a determinação imprecisa da altura de picos. As amostras AET15 e AET16 convergiram perfeitamente entre si, porém a amostra AET17, apesar de pertencer ao mesmo conjunto, apresenta-se ligeiramente deslocada das demais.

Com o objetivo de melhorar a qualidade da análise, buscando uma convergência mais estreita entre as amostras do derrame e as fontes suspeitas, determinando a embarcação responsável pelo episódio em estudo, aplicou-se a abordagem proposta por CHRISTENSEN et al (2004), descrita no capítulo 3, por meio da eliminação crescente daquelas R_d com baixa capacidade de discriminação.

A figura 5.29 apresenta, por meio de PC_1 versus PC_2 , a dispersão entre as amostras analisadas quando descartadas aquelas R_d que apresentaram valor ≤ 5 para o seu coeficiente C_d . Com isso a análise por PCA foi realizada com 56 variáveis, descartando 28 variáveis.

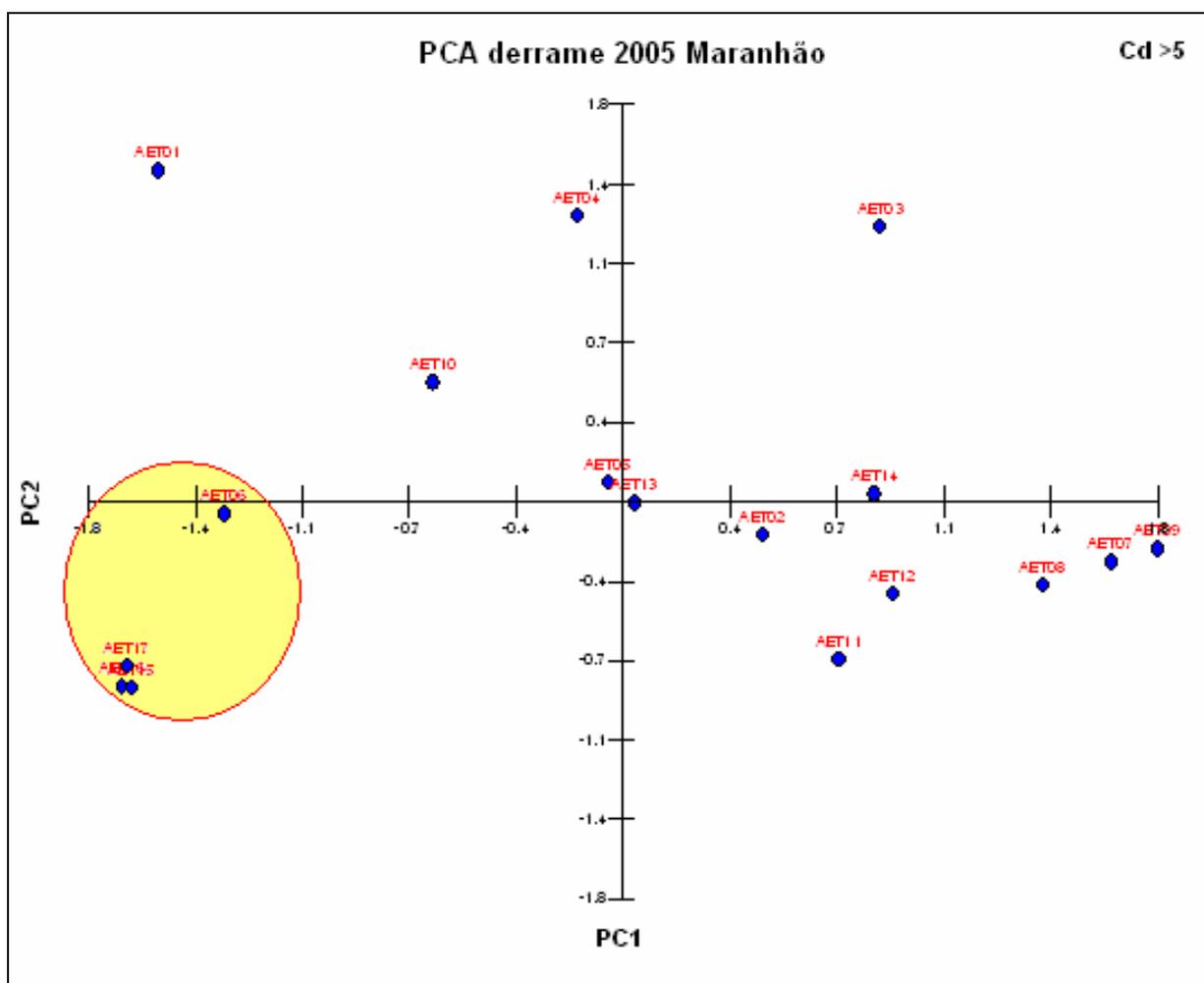


Fig. 5.29 – Gráfico de PC_1 versus PC_2 quando consideradas as R_d com $C_d > 5$.

Da sua análise, observa-se que a amostra AET06 aproximou-se consideravelmente do conjunto formado pelas amostras do derrame – fato que não ocorreu com a amostra AET10, acentuando uma similaridade que está em conformidade com alguns dos parâmetros apresentados anteriormente. Ainda é possível observar que a amostra AET17, que se encontrava um pouco afastada das demais amostras do óleo derramado, aproximou-se

Da sua análise, observa-se que a amostra AET06 manteve quase a mesma distância observada em relação às amostras do derrame quando comparada com o gráfico da figura 5.29, indicando a chegada a um ponto de equilíbrio em que, apesar de ser a amostra que apresenta a maior similaridade, não consegue convergir completamente para o ponto em que se encontram as amostras do óleo em estudo. Foi observada ainda uma sutil melhora na qualidade dos dados, indicada por ligeira melhora no agrupamento entre as replicatas da amostra do derrame. As amostras AET07 e AET08 mantiveram a similaridade observada entre si no cálculo anterior. A análise por PCA explicou, somados os fatores PC_1 e PC_2 , 61,57% da variância total observada. Novamente, a maior parte da variância total entre as amostras é explicada neste gráfico bidimensional. Observa-se que neste caso consegue-se explicar mais de 90% da variância total até a 6ª componente principal. As amostras AET15, AET16 e AET17 convergiram perfeitamente entre si.

Finalmente, a figura 5.31 apresenta uma situação em que adotou-se $C_d > 20$. Com isso, foram descartadas 63 variáveis, permanecendo apenas 21 para o cálculo da PCA.

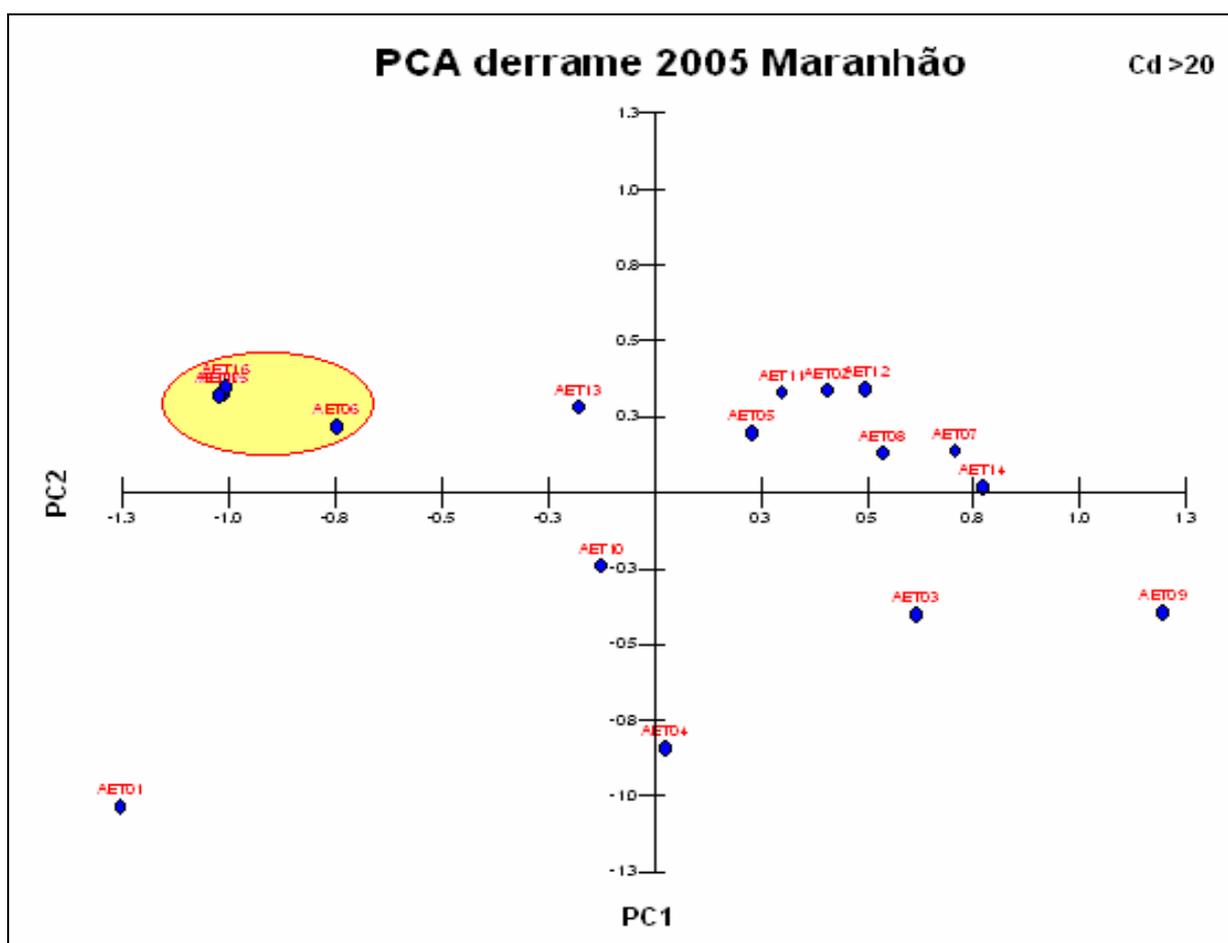


Fig. 5.31 – Gráfico de PC_1 versus PC_2 quando consideradas as R_d com $C_d > 20$.

Novamente, as amostras AET15, AET16 e AET17 convergiram perfeitamente entre si, com a amostra AET06 novamente apresentando a maior similaridade dentre as fontes suspeitas. A análise por PCA explicou, somados os fatores PC_1 e PC_2 , 62,67% da variância total observada. Novamente, a maior parte da variância total entre as amostras é explicada neste gráfico bidimensional. Observa-se que neste caso consegue-se explicar mais de 90% da variância total até a 5ª componente principal.

Observa-se que, como assinalado anteriormente, por mais que se aumente o grau de corte para as variáveis utilizadas, a amostra AET06, que demonstrou a maior similaridade com as amostras em triplicata do óleo derramado se aproximará, mas sem convergir plenamente para o conjunto formado pelas amostras em triplicata do derrame. Se fosse escolhido como ponto de corte o valor de $C_d > 25$, a análise seria realizada com 12 razões de diagnóstico; com $C_d > 30$, seriam utilizadas 8, e assim por diante, até que restasse somente uma variável, com o que, obviamente, a análise “multivariada” não mais existiria. Este agrupamento consistente observado entre a amostra AET06 e as amostras do derrame, reflete a maior similaridade composicional entre estas amostras, avaliada por meio das R_d que foram utilizadas na análise numérica por PCA. Como descrito no capítulo 3, as amostras são apresentadas no gráfico de dispersão entre PC_1 e PC_2 conforme a similaridade que apresentam entre si. Com isso, amostras de óleos que são plotadas próximo das amostras do derrame são mais similares, enquanto amostras plotadas longe das amostras do derrame são menos similares. Conclui-se, portanto, que a única amostra que pode ter ocasionado o derrame observado na Baía de São Marcos é a AET06. Observa-se que, com a abordagem proposta por CHRISTENSEN et al (2004), obtém-se um estreito agrupamento entre as amostras do derrame, reflexo tanto da melhoria da qualidade da análise numérica quanto do fato de este conjunto constituir-se de uma única amostra que foi triplicada.

O fato de a amostra AET06 não ter coincidido perfeitamente com o óleo derramado indica cinco possibilidades: (1) existe algum erro aleatório que impossibilitou a completa convergência, por exemplo, representado por uma possível mistura de óleos, no ponto de coleta da amostra que teria ocasionado a sua contaminação. Apesar de não ter sido encontrada evidência clara de tal possibilidade, a mesma não pode ser descartada, pois se tratando de um caso real, amostras coletadas de fundos de porão de praças de máquinas, por exemplo, podem conter vestígios de óleos de origens diferentes; (2) o óleo derramado sofreu alguma outra alteração durante o tempo em que esteve à deriva e em contato com a areia da praia (além da perda de hidrocarbonetos leves), possibilidade que pode ser descartada na medida em que o óleo derramado mostrou-se apenas levemente intemperizado, conforme pode ser observado na figura 5.1, que apresenta o seu cromatograma obtido por CG-DIC; (3) a areia da praia que

continha as amostras do derrame já havia sido anteriormente impactada por algum episódio de contaminação por óleo, mascarando alguns dos indicadores, possibilidade que não foi avaliada em função de não ter sido coletada, à época, pelo menos uma amostra de branco da areia da praia onde o óleo foi recolhido, porém parece não ter relevância; (4) apesar da elevada similaridade, a amostra AET06 não teria gerado o derrame e a embarcação que efetivamente ocasionou o incidente (que forneceria, presumivelmente, total similaridade) não foi arrolada como suspeita no processo de identificação, possibilidade não avaliada porque seria impossível obter para a realização deste estudo, amostras de outras embarcações não arroladas à época, que fossem representativas dos óleos que as mesmas carregavam em setembro de 2005; Além disso, assumiu-se que os órgãos responsáveis pela coleta das amostras realizaram um adequado levantamento das embarcações possivelmente envolvidas com o episódio; e (5) Razões desenvolvidas para a fração de aromáticos, tais como HPAs e esteróides triaromáticos, pelas razões discutidas no item 5.4.2, prejudicaram a perfeita convergência da amostra AET06 com o conjunto de triplicatas do óleo derramado quando da análise multivariada. Esta possibilidade parece ter relevância, permitindo considerar no tratamento multivariado de dados somente as R_d desenvolvidas a partir da análise de metais, $\delta_{13}C$ “whole oil” e biomarcadores saturados, sendo avaliada a seguir.

5.5.1.1 – Resultados obtidos do tratamento por PCA a partir das Razões “conservadas”

Consideradas somente as razões desenvolvidas a partir da análise da fração de saturados das amostras, de metais e de $\delta_{13}C$ “whole oil”, descartando, portanto, aquelas razões envolvendo o uso dos C_0 e C_1 fenantrenos, C_0 e C_1 dibenzotiofenos e também dos esteróides, metil esteróides e dinosteróides triaromáticos, ainda permanecem disponíveis 59 variáveis para o cálculo por PCA. Tais razões, ditas “conservadas”, podem permitir uma melhor e mais consistente diferenciação entre as amostras analisadas.

A figura 5.32 apresenta o gráfico de PC_1 versus PC_2 quando consideradas todas as razões “conservadas”, mantido o total de 59 variáveis. Observa-se que a amostra AET06 permanece como a mais similar com o derrame e, comparada ao cálculo apresentado no gráfico da figura 5.28, a que apresentou melhor convergência com tais amostras. A análise por PCA explicou, somadas as componentes PC_1 e PC_2 , 54,77% da variância total observada.

A figura 5.33 apresenta o gráfico de PC_1 versus PC_2 quando descartadas da análise das razões “conservadas”, aquelas que apresentaram $C_d \leq 10$. Nesse cálculo foram utilizadas 27 variáveis, o que permitiu explicar, somadas as componentes PC_1 e PC_2 , 66,17% da variância total observada. A análise visual do gráfico demonstra a melhora na convergência entre a

amostra AET06 e as amostras AET15, AET16 e AET17, excluindo qualquer possibilidade de correlação entre o óleo derramado e as outras amostras.

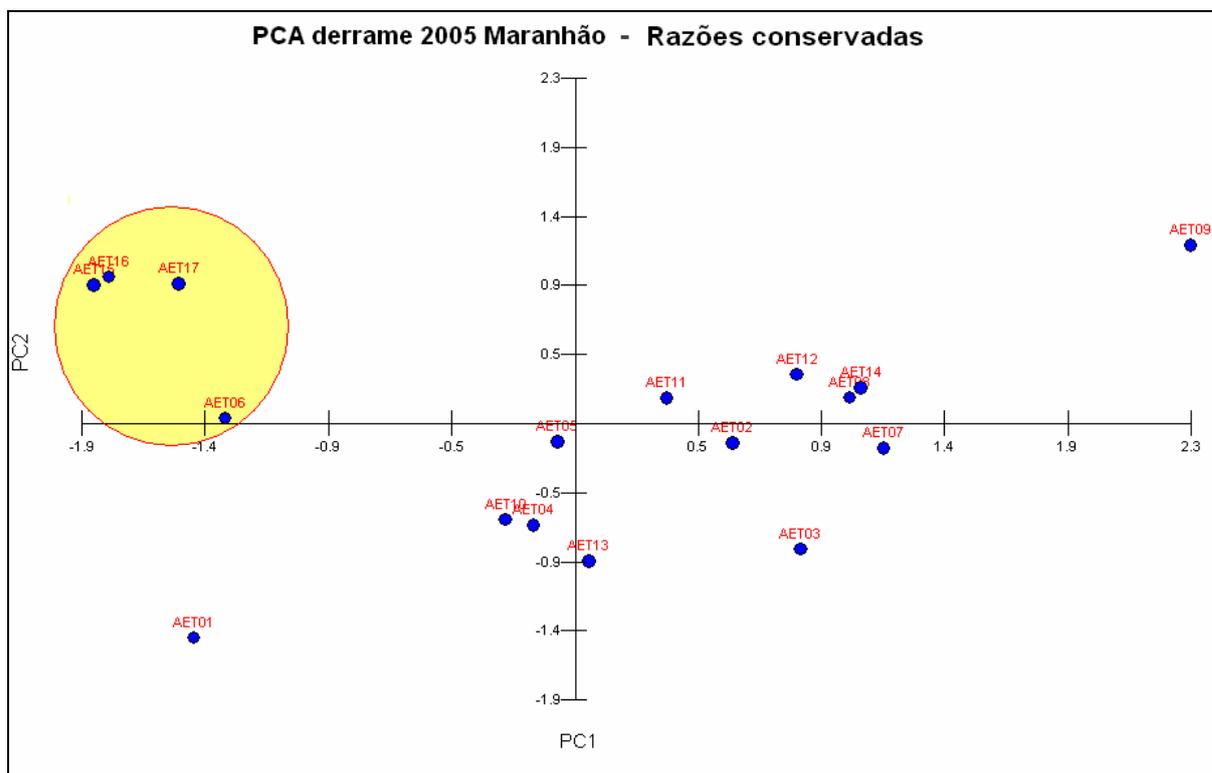


Fig. 5.32 – Gráfico de PC₁ versus PC₂ quando consideradas todas as R_d conservadas.

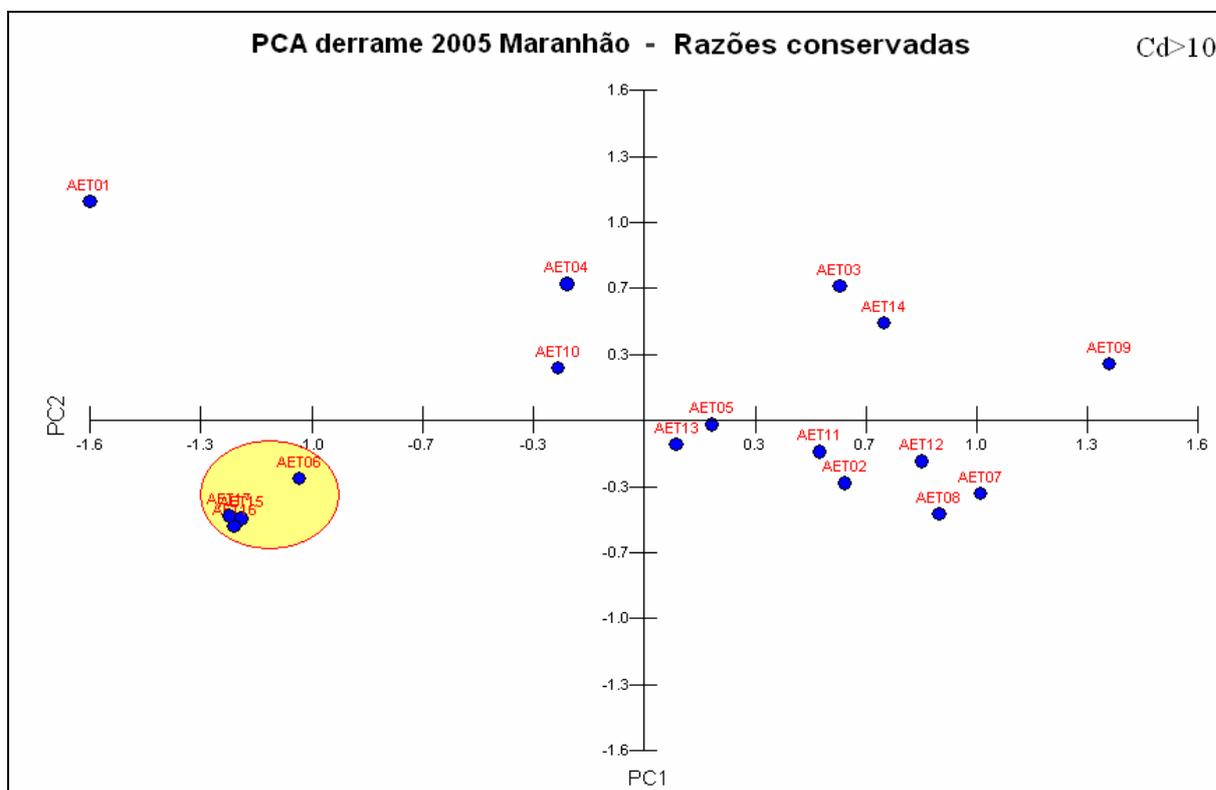


Fig. 5.33 – Gráfico de PC₁ versus PC₂ quando consideradas as R_d conservadas com C_d > 10.

5.5.2 – Resultados obtidos do tratamento pela Análise Hierárquica de Agrupamentos

Uma outra forma de agrupar os dados obtidos das análises, descrita no capítulo 3, é por meio da análise hierárquica de agrupamentos, a qual permite apontar de forma mais clara o agrupamento, além de permitir a determinação da porcentagem de similaridade entre as amostras, a partir de suas matrizes de similaridade.

Para a análise por HCA foi utilizada a mesma abordagem do item anterior, com a eliminação crescente daquelas R_d que apresentam baixa capacidade de discriminação. Utilizou-se como método de agrupamento o cálculo da distância para o vizinho mais próximo.

A figura 5.34 apresenta o dendrograma obtido quando todas as 84 R_d são consideradas.

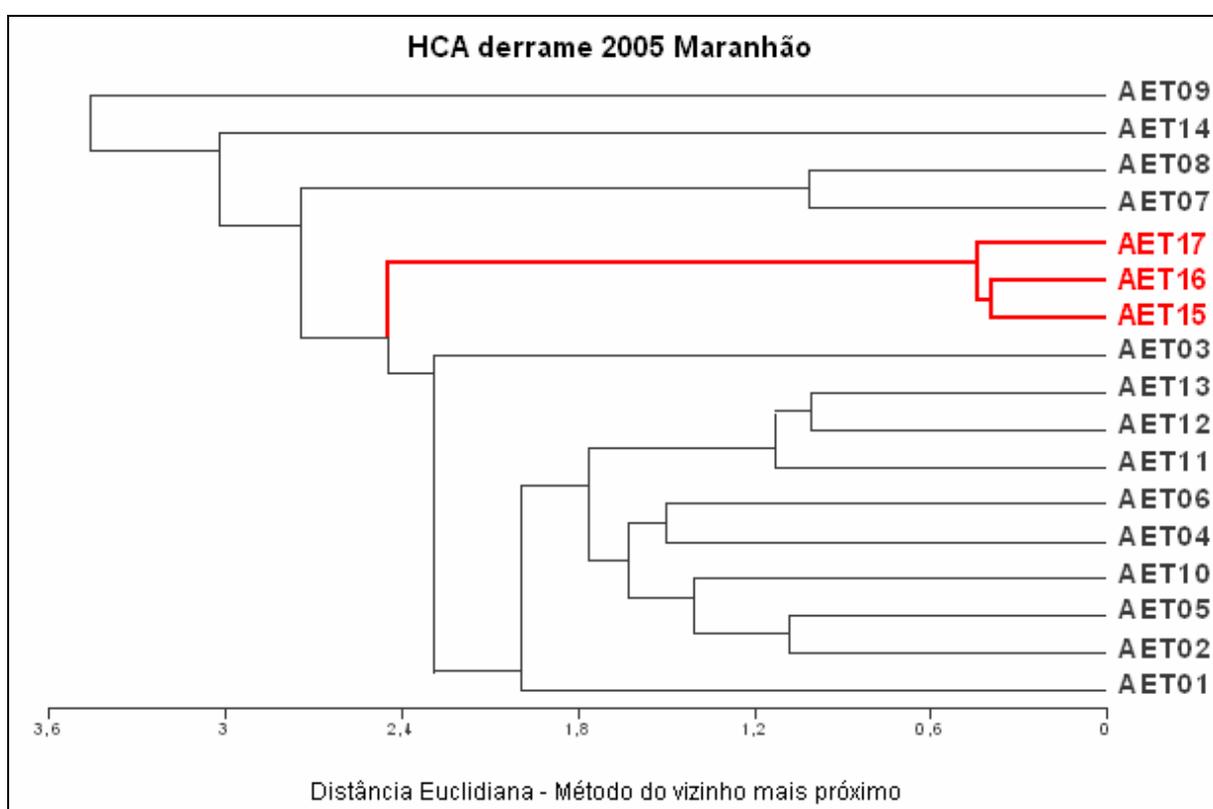


Fig. 5.34 – Dendrograma calculado com todas as R_d desenvolvidas.

Tabela 5.6 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (84 R_d consideradas)

PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE (%)														
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14
AET15	55,05	59,77	54,44	62,89	52,99	65,02	44,00	38,14	46,47	61,88	60,85	58,50	58,79	28,41
AET16	56,79	60,89	55,28	65,20	54,73	68,00	43,49	37,50	46,22	63,86	59,85	58,05	58,28	28,13
AET17	56,68	60,68	54,61	64,62	54,44	67,41	43,24	37,26	48,94	63,93	59,25	57,70	57,92	28,17
MÉDIA	56,18	60,45	54,77	64,24	54,05	66,81	43,57	37,63	47,21	63,22	59,98	58,08	58,33	28,24

Da sua análise observa-se que não há agrupamento direto entre as amostras das possíveis fontes e as triplicatas do derrame, as quais estão hierarquicamente ligadas a um grupo composto por dez outras amostras, que contém as amostras AET05, AET06, AET10 e AET13, que apresentaram as menores distâncias do conjunto de amostras do óleo derramado nos cálculos efetuados por PCA. As amostras AET07 e AET08 apresentam elevada similaridade entre si, como observado nos cálculos por PCA, indicando que ambas devem ser constituídas de uma mesma amostra. Conforme pode ser observado da tabela 5.6, obtida a partir dos dados constantes da tabela 8.3 do apêndice B, a amostra AET06 é a que apresenta maior similaridade com as amostras em triplicata do derrame, com 66,81% de similaridade. Porém, não é possível estabelecer claramente a exclusiva autoria desta amostra, tal a similaridade demonstrada por outras amostras, notadamente AET04 e AET10, cuja porcentagem de similaridade foi muito semelhante. Esta tabela foi obtida a partir da matriz de distâncias calculada sem que fossem eliminadas da análise numérica aquelas razões de diagnóstico que podem constituir-se em “outliers”, que teriam, portanto, baixa capacidade de discriminação.

A figura 5.35 apresenta o dendrograma calculado quando descartadas aquelas R_d que apresentaram valor ≤ 5 para o seu coeficiente C_d . Com isso a análise por HCA foi realizada com 56 variáveis, descartando 28 variáveis.

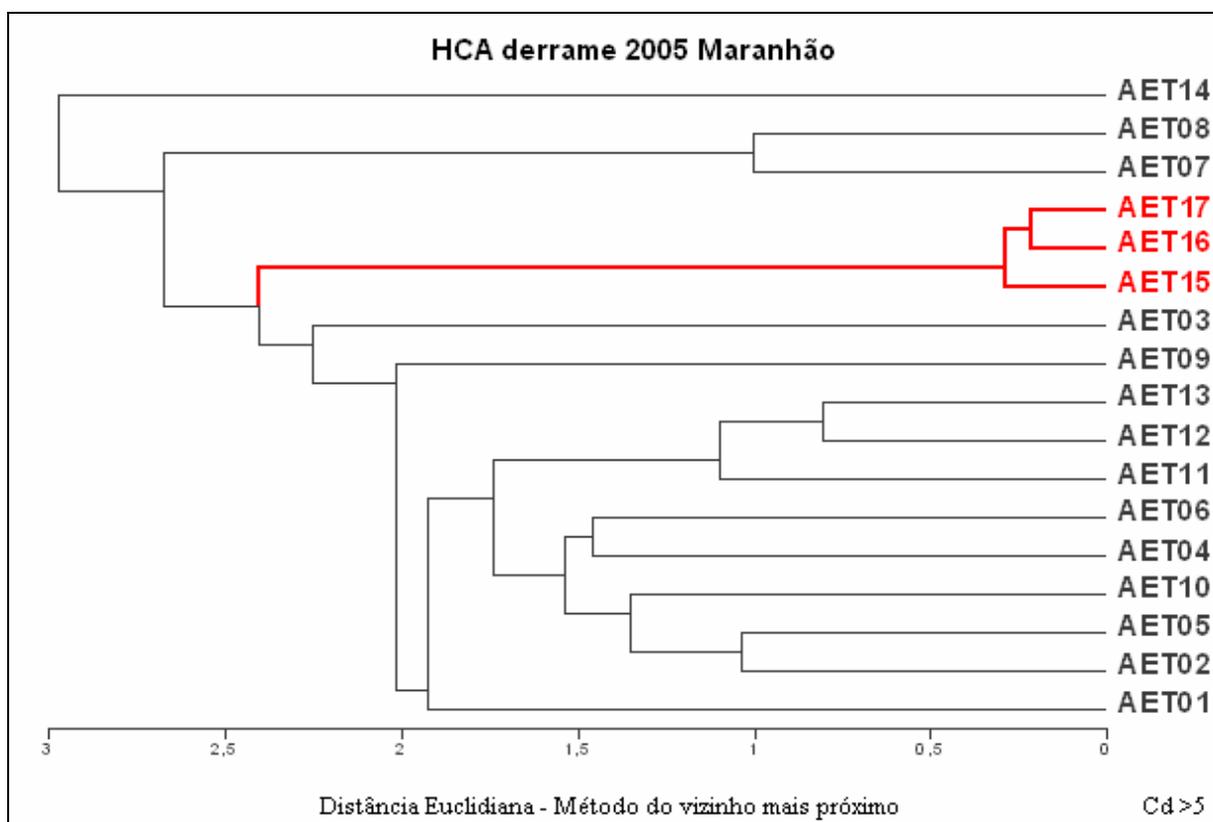


Fig. 5.35 – Dendrograma calculado com as R_d que apresentaram $C_d > 5$.

Tabela 5.7 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (56 R_d consideradas)

PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE (%)														
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14
AET15	56,21	60,94	56,01	63,89	53,80	65,75	45,03	39,17	63,23	62,48	61,42	59,27	60,49	29,40
AET16	57,80	61,95	56,29	65,87	55,42	68,36	44,11	38,11	61,83	64,42	60,29	58,66	59,87	28,89
AET17	58,01	61,71	56,12	65,63	55,19	68,13	43,74	37,75	61,85	64,34	59,79	58,25	59,47	28,57
MÉDIA	57,34	61,53	56,14	65,13	54,80	67,41	44,29	38,34	62,30	63,75	60,50	58,73	59,94	28,95

Observa-se que as amostras em triplicata do derrame permanecem ligadas a um grupo composto agora por 11 amostras de fontes suspeitas, aí incluídas as amostras AET05, AET06, AET10 e AET13. Com isso, não é possível neste ponto estabelecer, visualmente, uma relação óbvia entre o óleo derramado e as amostras de fontes suspeitas, conduzindo a uma nova rodada de cálculo, com variáveis que apresentem maior capacidade de discriminação. Novamente, foi identificada a existência de estreita relação entre as amostras AET07 e AET08. Conforme pode ser observado da tabela 5.7, obtida a partir dos dados constantes da tabela 8.4 do apêndice B, a amostra AET06 é a que apresenta maior similaridade com as amostras em triplicata do derrame, com 67,41% de similaridade. Porém, novamente não é possível estabelecer claramente a exclusiva autoria desta amostra, tal a similaridade demonstrada por outras amostras, notadamente AET04 e AET10, cuja porcentagem de similaridade foi muito semelhante. Esta tabela foi obtida a partir da matriz de distâncias calculada com a utilização daquelas razões de diagnóstico que apresentaram $C_d > 5$.

A figura 5.36 apresenta o dendrograma calculado com as R_d que apresentaram $C_d > 10$. Com isso a análise por HCA foi realizada com 34 variáveis, descartando 50 variáveis. Da sua análise é possível identificar agora, visualmente, a amostra AET06 como a que apresenta a maior similaridade com o óleo derramado, o que concorda com os resultados obtidos da análise por PCA, bem como confirmar novamente a existência de relação entre as amostras AET07 e AET08. Conforme pode ser observado da tabela 5.8, obtida a partir dos dados constantes da tabela 8.5 do apêndice B, a amostra AET06 apresenta 88,26% de similaridade com as amostras em triplicata do derrame. Agora, a eliminação das razões com baixa capacidade de discriminação indicou claramente que a amostra AET06 é a mais similar com o derrame. As outras amostras permaneceram com similaridade abaixo de 77%, comparadas com as replicatas do derrame. Esta tabela foi obtida a partir da matriz de distâncias calculada com a utilização daquelas razões de diagnóstico que apresentaram $C_d > 10$.

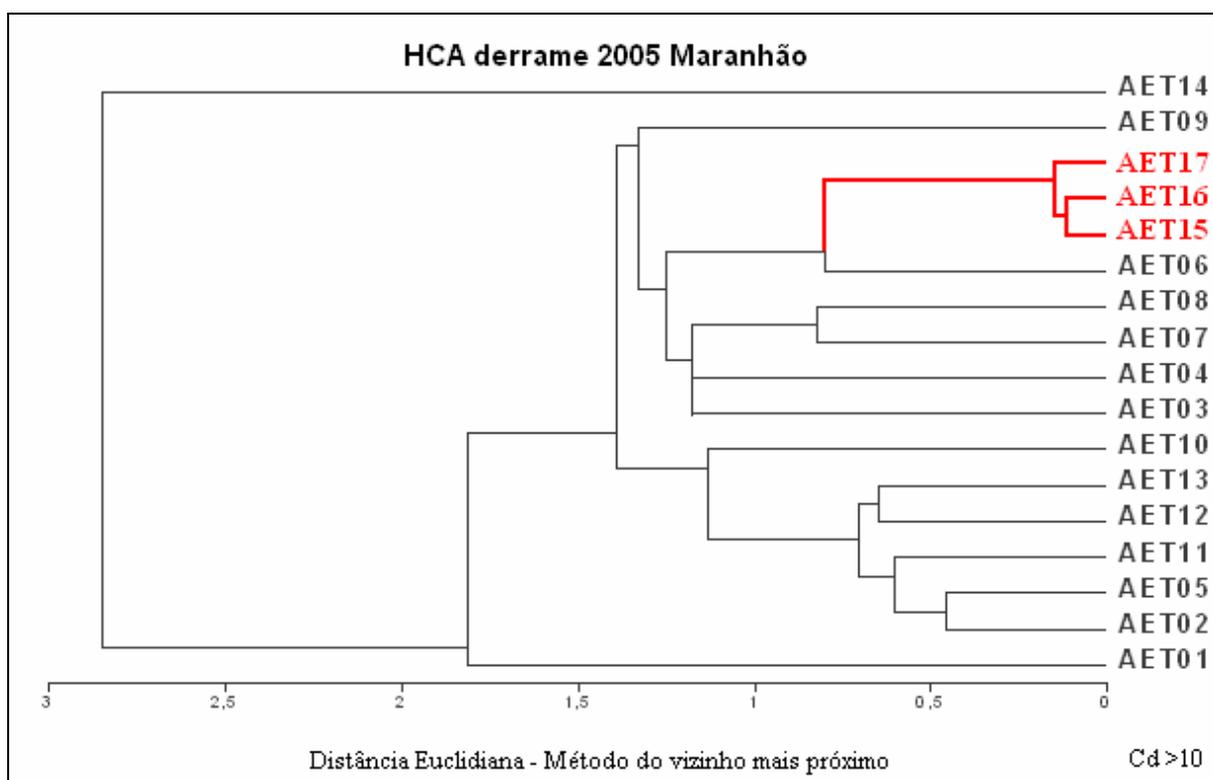


Fig. 5.36 – Dendrograma calculado com as R_d que apresentaram $C_d > 10$.

Tabela 5.8 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (33 R_d consideradas)

PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE (%)														
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14
AET15	65,69	65,54	68,02	76,16	63,46	88,87	63,04	58,47	63,24	76,74	66,22	59,28	62,79	24,72
AET16	65,12	65,17	67,09	75,56	63,17	88,21	62,32	57,83	62,40	76,41	65,77	59,02	62,50	24,75
AET17	65,34	64,91	67,18	75,09	62,85	87,70	62,32	57,73	62,59	76,31	65,57	58,70	62,21	24,46
MÉDIA	65,38	65,21	67,43	75,61	63,16	88,26	62,56	58,01	62,74	76,49	65,86	59,00	62,50	24,64

A figura 5.37 apresenta o dendrograma obtido do cálculo da HCA com aquelas R_d que apresentaram $C_d > 20$. Com isso a análise por HCA foi realizada com 21 variáveis e descartando 63 variáveis. Conforme pode ser observado da tabela 5.9, obtida a partir dos dados constantes da tabela 8.6 do apêndice B, a amostra AET06 é a que apresenta, novamente, maior similaridade com as amostras em triplicata do derrame, agora com 94,11% de similaridade. Novamente, a eliminação das razões com baixa capacidade de discriminação indicou claramente que a amostra AET06 é a mais similar com o derrame. As outras amostras permaneceram com similaridade abaixo de 83%, comparadas com as replicatas do derrame. Esta tabela foi obtida a partir da matriz de distâncias calculada com a utilização daquelas razões de diagnóstico que apresentaram $C_d > 20$.

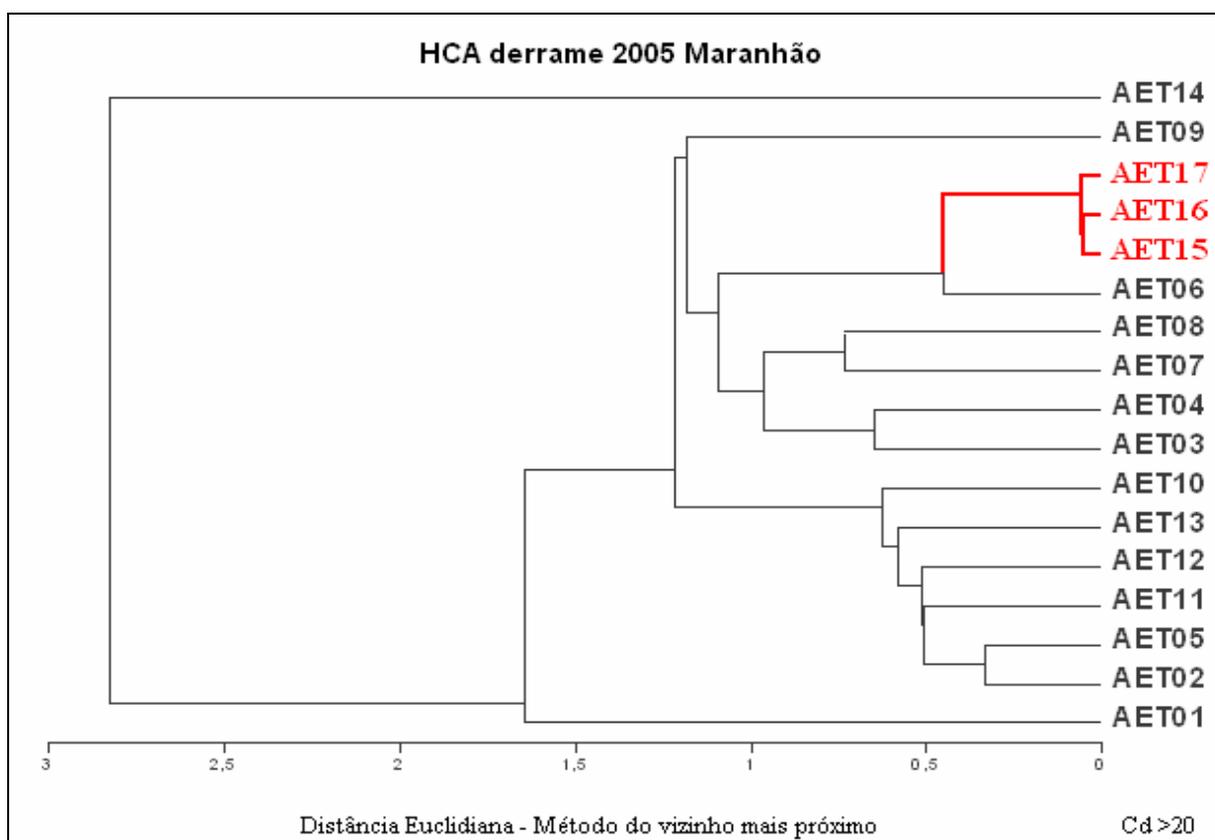


Fig. 5.37 – Dendrograma calculado com as R_d que apresentaram $C_d > 20$.

Tabela 5.9 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (20 R_d consideradas)

PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE (%)														
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14
AET15	69,91	71,48	80,14	81,90	68,74	94,29	81,38	82,42	73,87	78,80	74,26	65,27	68,73	26,11
AET16	69,36	71,76	79,80	81,43	69,04	94,20	81,28	82,35	73,65	78,93	74,49	65,58	69,04	26,48
AET17	69,85	71,23	79,73	81,61	68,52	93,83	80,94	81,96	73,52	78,49	73,96	65,03	68,49	26,02
MÉDIA	69,71	71,49	79,89	81,65	68,77	94,11	81,20	82,24	73,68	78,74	74,24	65,29	68,75	26,21

5.5.2.1 – Resultados obtidos do tratamento por HCA a partir das Razões “conservadas”

Como do cálculo por PCA, a figura 5.38 apresenta o dendrograma obtido a partir dos dados de análise de metais, $\delta^{13}\text{C}$ “whole oil” e CG-EM (R_d “conservadas”), quando descartadas aquelas razões obtidas da análise de fração de aromáticos por CG-EM, pelos motivos discutidos no item 5.4.2, referentes à seleção de razões envolvendo o uso de HPAs e esteróides triaromáticos. Da sua análise, é possível observar que, mesmo sem descartar aquelas variáveis com baixa capacidade de discriminação, é possível agrupar a amostra AET06 diretamente ao conjunto de amostras em triplicata do derrame, fato que não ocorreu quando se considerava ambas as frações no cálculo. Conforme pode ser observado da tabela

5.10, obtida a partir dos dados constantes da tabela 8.7 do apêndice B, a amostra AET06 é a que apresenta maior similaridade com as amostras em triplicata do derrame, com 88,95% de similaridade. Neste cálculo foram consideradas 59 variáveis.

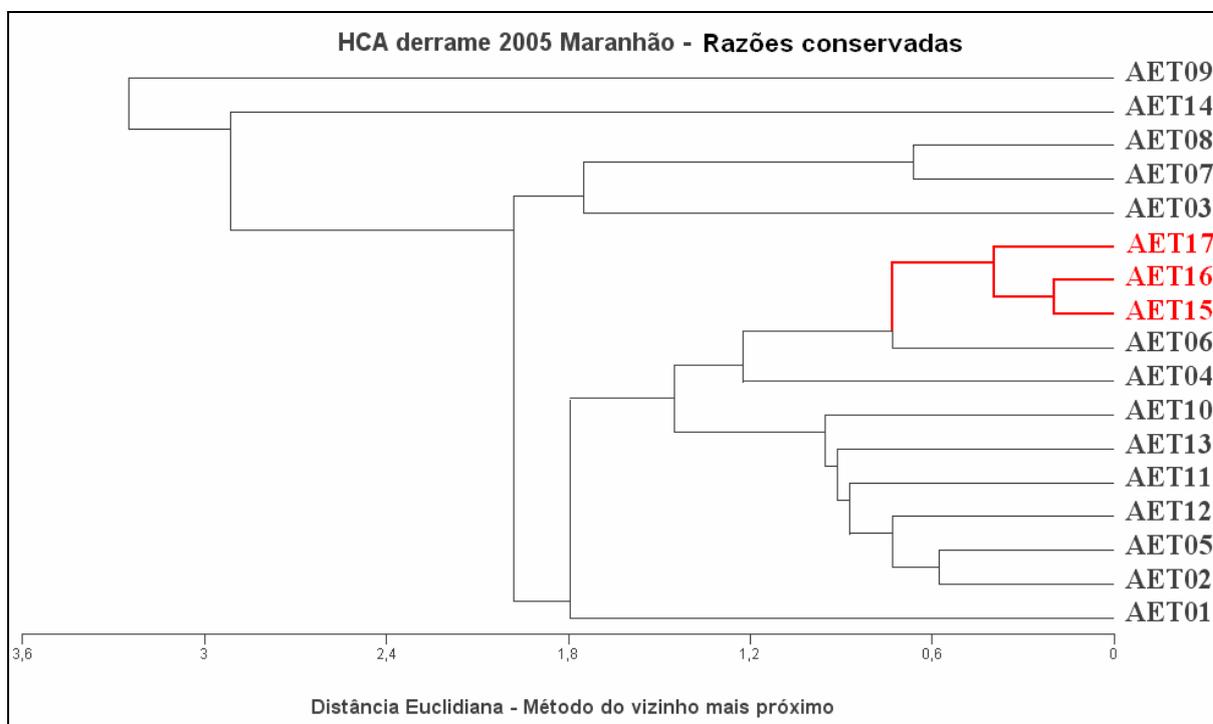


Fig. 5.38 – Dendrograma calculado com todas as R_d conservadas.

Tabela 5.10 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (R_d “conservadas”)

PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE (%)														
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14
AET15	68,03	63,46	60,08	79,20	63,20	89,48	44,01	40,58	43,94	72,24	60,89	56,98	57,48	23,89
AET16	67,33	62,92	59,38	78,53	62,69	88,98	43,57	40,18	43,83	71,81	60,50	56,63	57,19	23,98
AET17	67,85	63,15	59,28	78,31	62,80	88,39	43,78	40,35	47,41	71,96	60,33	56,66	57,14	24,29
MÉDIA	67,74	63,17	59,58	78,68	62,90	88,95	43,79	40,37	45,06	72,00	60,57	56,76	57,27	24,05

A figura 5.39 apresenta o dendrograma obtido a partir dos dados quando descartadas, dentre as R_d conservadas, aquelas razões que apresentaram $C_d \leq 10$. Da sua análise, é possível observar que, novamente, é possível agrupar a amostra AET06 com o conjunto de amostras em triplicata do derrame. Conforme pode ser observado da tabela 5.11, obtida a partir dos dados constantes da tabela 8.8 do apêndice B, a amostra AET06 é a mais similar com as amostras em triplicata do derrame, com 92,80% de similaridade, seguida da amostra AET04, com 80,62% de similaridade. A amostra AET14 é a que apresenta a menor similaridade, 25,15%. Neste cálculo foram consideradas 27 variáveis.

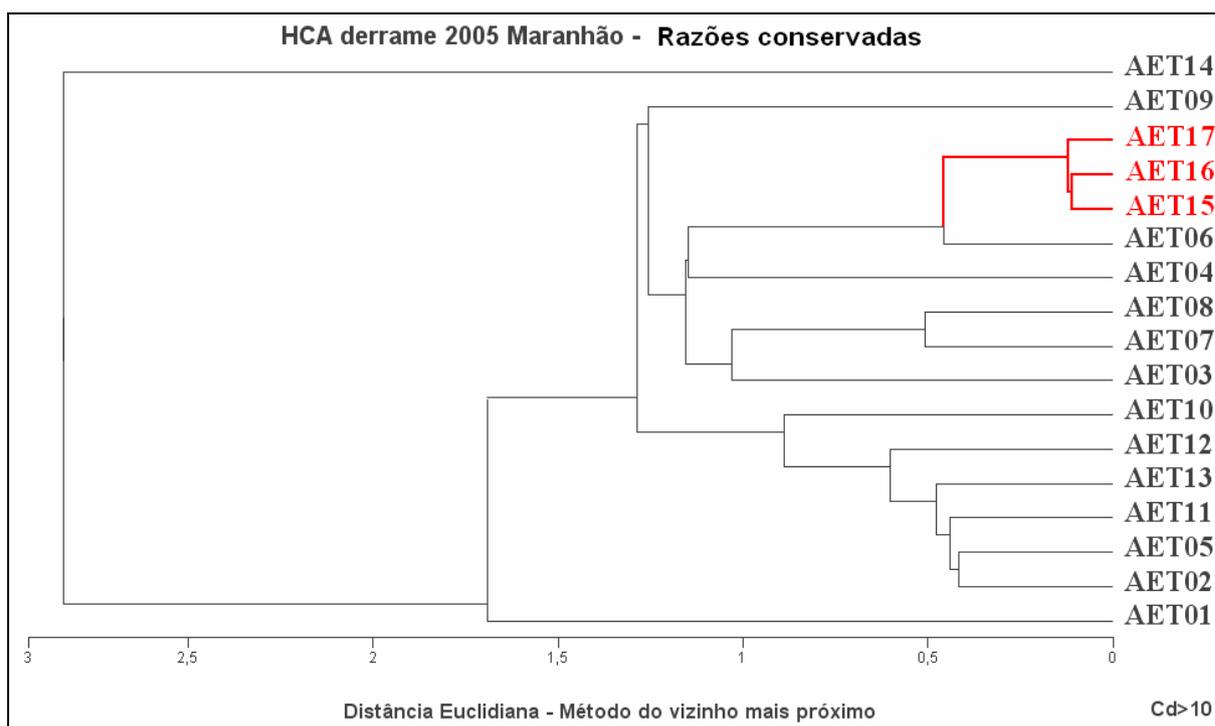


Fig. 5.39 – Dendrograma calculado com as R_d conservadas que apresentaram $C_d > 10$.

Tabela 5.11 – Similaridade das amostras suspeitas com o óleo derramado (R_d “conservadas”, $C_d > 10$)

PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE (%)														
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14
AET15	69,41	67,30	72,37	81,10	66,01	93,34	68,09	67,17	65,02	76,67	68,09	60,67	64,76	25,17
AET16	68,87	66,89	71,30	80,31	65,69	92,36	67,30	66,44	64,17	76,32	67,65	60,40	64,49	25,20
AET17	69,63	66,98	72,00	80,46	65,77	92,69	67,78	66,76	64,68	76,30	67,83	60,39	64,54	25,06
MÉDIA	69,31	67,06	71,89	80,62	65,82	92,80	67,72	66,79	64,62	76,43	67,86	60,49	64,60	25,15

Calculado o dendrograma para as razões conservadas que apresentaram $C_d > 5$ (não apresentado), teriam sido utilizadas 40 variáveis para o cálculo. Neste caso, a amostra AET06 apresentaria uma similaridade de 89,44% em relação às amostras em triplicata do derrame, seguida novamente da amostra AET04, com uma similaridade de 79,16%. Observa-se, portanto, que não há diferença marcante entre o cálculo realizado com as razões “conservadas”, de forma que a eliminação crescente daquelas razões de diagnóstico que apresentaram baixo valor para o coeficiente C_d , pouco contribuiu para a melhoria da qualidade do tratamento, diferentemente do que foi observado quando se utilizavam todas as razões desenvolvidas (incluindo HPAs e esteróides triaromáticos).

Conclui-se, assim, que a análise hierárquica permite chegar à mesma conclusão obtida quando da realização das análises por PCA. Além disso, observou-se que, adotado o conceito da Capacidade de Discriminação (C_d) proposto e testado com sucesso por CHRISTENSEN et al (2004), ocorre sensível melhora na qualidade dos resultados obtidos, permitindo agrupar claramente uma única fonte suspeita às amostras do derrame por meio do descarte daquelas razões que apresentaram elevada variação entre o conjunto de amostras em triplicata do derrame ou que apresentaram baixa variação entre as amostras obtidas de fontes suspeitas. Foi ainda possível concluir que os dados tratados apresentaram maior consistência quando desconsideradas as razões de diagnóstico desenvolvidas com base nos compostos presentes na fração de aromáticos (pelos motivos descritos no item 5.4.2), permitindo concluir que a amostra AET06 apresenta similaridade média de 92,80% com o óleo derramado (razões “conservadas”, $C_d > 10$). Este descarte, apesar de ter permitido uma melhora na qualidade dos dados, possibilitando a indicação da embarcação autora mesmo sem descartar nenhuma razão de diagnóstico conservada, não era absolutamente necessário. Conforme se utiliza um maior valor para o coeficiente C_d , a seleção das variáveis que mais contribuem para diferenciar as amostras ocorre quase que naturalmente, o que neste caso eliminaria grande parte das razões desenvolvidas a partir de HPAs e esteróides triaromáticos, que em geral apresentaram baixa capacidade de discriminação, conforme pode ser observado na tabela 8.2 do apêndice A.

5.6 – Caracterização “tentativa” do óleo derramado por meio de parâmetros aceitos para correlacionar óleos e rochas –geradoras

Não foi o objetivo principal deste estudo estabelecer uma caracterização detalhada do óleo derramado, em setembro de 2005, nas praias na cidade de São Luís – MA. Porém, tendo em vista que o derrame ocorrido se deu pela descarga de petróleo bruto, sua caracterização foi efetuada para verificar se, além de identificar a embarcação que ocasionou o incidente, o uso das ferramentas utilizadas em estudos de geoquímica orgânica permitiria indicar a sua provável região produtora ou, pelo menos, concluir se o óleo encontrado em São Luís era nacional ou importado. Por meio do estabelecimento de correlação para o óleo encontrado com base em propriedades geoquímicas aceitas pela literatura para inferir possíveis características da sua rocha-geradora, buscou-se indicar a região onde o óleo foi originado.

MELLO et al (1988; 1995) caracterizaram diversos óleos e rochas geradoras das principais bacias “offshore” brasileiras. Suas análises, integradas com dados geológicos e paleontológicos, facilitaram o reconhecimento e diferenciação de sete regimes deposicionais, lacustre de água doce, lacustre de água salgada, marinho evaporítico, marinho carbonático,

marinho deltaico, marinho calcáreo e marinho siliciclástico. As análises dos óleos revelaram diferenças significativas que permitiram a sua correlação com rochas-geradoras depositadas em seis dos regimes deposicionais mencionados. Em seu estudo, os autores utilizaram análises por CG-DIC, $\delta^{13}\text{C}$ (“whole oil”, saturados e aromáticos), biomarcadores saturados e análise elementar (S, Ni e V).

Neste estudo de caso, apenas alguns dos parâmetros utilizados por aqueles autores foram determinados, sobretudo por conta de não se ter realizado uma análise quantitativa da amostra do derrame, visto que determinar parâmetros como a concentração absoluta de biomarcadores ou a razão Pristano/Fitano na amostra, não seria representativo por conta da intemperização sofrida pela mesma. Porém, com base nos resultados obtidos das análises de metais (Ni e V), $\delta^{13}\text{C}$ “whole oil” e biomarcadores saturados, buscou-se efetuar uma caracterização “tentativa” do tipo/origem do óleo derramado, na tentativa de atribuir ao mesmo uma classificação perante os óleos brasileiros, indicando ainda o ambiente deposicional de sua rocha-geradora. A tabela 5.12, adaptada de MELLO et al (1995), apresenta alguns dos parâmetros utilizados. Como proposto pelos autores, a classificação é dividida em sete grupos, conforme as características de cada ambiente deposicional inferido.

O óleo derramado em São Luís apresentou algumas características coincidentes com alguns grupos de óleos brasileiros, com o valor encontrado para o $\delta^{13}\text{C}$ “whole oil”, na faixa de $-27,33 \pm 0,03\%$, sugerindo um óleo oriundo de uma rocha-geradora marinha carbonática (grupo IV), o que segundo MELLO (1988) indicaria que, em sendo um óleo brasileiro, teria sido extraído de alguma região restrita às bacias de Cassiporé ou Maranhão, localizadas no extremo norte da margem continental brasileira, região não muito distante da cidade de São Luís. Porém, a presença de oleanano, em pequena abundância com relação ao $\text{C}_{30}\alpha\beta$ -hopano, sugeriria que, em sendo um óleo brasileiro, só poderia ter sido extraído de reservatórios localizados na Bacia do Pará (grupo V), oriundo de uma rocha-geradora depositada em ambiente marinho deltaico, conforme MELLO (1988). O Oleanano é um biomarcador utilizado para identificar tanto a contribuição de vegetais superiores quanto a idade de uma rocha-geradora (PETERS et al, 2005); logo a sua presença não é exclusiva de ambientes marinhos deltaicos, tendo sido utilizada por MELLO (1988) somente como um marcador específico daquele ambiente para rochas e óleos brasileiros, já que sua presença não é detectada nos óleos obtidos das demais bacias brasileiras. Nota-se que a elevada razão V/Ni (com valor médio de 8,55), não é coincidente com nenhum óleo brasileiro, indica que este óleo deve ter sido importado, provavelmente da Venezuela, país conhecido por ter óleos pesados com altas concentrações de Vanádio e por ser um dos grandes exportadores mundiais de petróleo (COLINA et al, 2005).

Tabela 5.12 – Alguns parâmetros utilizados para caracterizar óleos brasileiros (adaptado de MELLO et al, 1995)

Parâmetro	Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV	Grupo V	Grupo VI	Grupo VII
V/Ni	< 0,05	0,30 a 0,40	0,20 a 0,30	0,40 a 0,50	0,8 a 1,0	–	–
$\delta^{13}\text{C}$ “whole oil” (‰)	< -28	-23 a -27	-25 a -27	-26 a -28	-24 a -26	-25 a -27	-26 a -27
$\text{C}_{27}/\text{C}_{29}$ esteranos ^[1]	1,5 a 4,0	1,5 a 2,5	1,0 a 2,2	1,1 a 1,5	1,3 a 1,8	0,8 a 1,2	1,5 a 2,5
Índice de diasteranos ^[2]	20 a 40	10 a 50	6 a 20	20 a 30	30 a 60	10 a 30	30 a 80
Hopano/Esterano ^[3]	5 a 30	5 a 30	0,4 a 2,0	0,9 a 3,0	0,5 a 3,0	0,5 a 5,0	1,5 a 8,0
Índice de Tricíclicos ^[4]	30 a 100	100 a 200	10 a 60	60 a 200	60 a 180	50 a 100	70 a 100
$\text{C}_{34}/\text{C}_{35}$ $\alpha\beta$ Hopanos ^[5]	> 1	> 1	< 1	\leq 1	< 1	\leq 1	> 1
Índice do Bisnorhopano ^[6]	0	3 a 15	15 a 40	10 a 30	0	20 a 1000	1 a 5
18 α (H) Oleanano ^[7]	0	0	0	0	20 a 40	0	0
Ts/Tm ^[8]	> 1	< 1	\leq 1	< 1	> 1	< 1	> 1
Índice do Gamacerano ^[9]	20 a 40	20 a 70	70 a 120	10 a 20	0 a 5	0 a 25	1 a 5
Ambiente deposicional inferido	Lacustre de água doce	Lacustre de água salgada	Marinho evaporítico	Marinho carbonático	Marinho deltaico	Marinho calcáreo	Marinho siliciclástico

Observações:

[1] Áreas do pico do 5 α (H),14 α (H),17 α (H) 20R-colestano sobre a área do 24-etil,5 α (H),14 α (H),17 α (H) 20R-colestano, *m/z* 217.

[2] Soma das áreas dos picos do C₂₇,20R 13 β ,17 α (H)-diasterano sobre a soma das áreas dos picos do C₂₇,20R e C₂₇,20S 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano, *m/z* 217.

[3] Áreas do pico do C₃₀,17 α (H),21 β (H)-hopano, *m/z* 191, sobre a soma das áreas dos picos dos C₂₇,20R e 20S 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano, *m/z* 217.

[4] Soma das áreas dos terpanos tricíclicos de C₁₉ a C₂₉ (com exceção dos C₂₂ e C₂₇) sobre a área do pico do C₃₀,17 α (H),21 β (H)-hopano x 100, *m/z* 191.

[5] Soma das áreas dos C₃₄,22(S+R), 17 α (H),21 β (H)-hopano sobre a soma das áreas dos C₃₅,22(S+R), 17 α (H),21 β (H)-hopano, *m/z* 191.

[6] Área do pico do C₂₈,28,30 bisnorhopano sobre a área do C₃₀,17 α (H),21 β (H)-hopano x 100, *m/z* 191.

[7] Área do pico do 18 α (H) Oleanano sobre a área do pico do C₃₀,17 α (H),21 β (H)-hopano x 100, *m/z* 191.

[8] Área do pico do 18 α (H),22,29,30-trisnorhopano (Ts) sobre a área do pico do 17 α (H),22,29,30-trisnorhopano (Ts), *m/z* 191.

[9] Área do pico do Gamacerano sobre a área do pico do C₃₀,17 α (H),21 β (H)-hopano x 100, *m/z* 191.

Certamente, em função das características do óleo encontrado em São Luís, o mesmo não foi oriundo da principal região produtora brasileira, localizada na Bacia de Campos, cujos óleos, conforme MELLO (1988), foram gerados a partir de rochas-geradoras depositadas em ambiente lacustre de água salgada (grupo II).

Uma outra característica de destaque no óleo derramado foi a presença de terpanos tricíclicos estendidos, identificados pelo menos até C_{30} , com abundância elevada do homólogo C_{23} e com índice de tricíclicos mais elevado do que os valores apresentados por MELLO et al (1995) para óleos brasileiros. Segundo DE GRANDE et al (1993), características similares foram observadas por ZUMBERGE (1984) e MELLO et al (1989; 1991) na análise de rochas-geradoras marinhas carbonáticas do Cretáceo Superior, localizadas na Colômbia, Equador e Venezuela, além de também terem sido observadas por PALACAS et al (1984), que analisou óleos oriundos de rochas carbonáticas ricas em matéria orgânica, da Bacia do Sul da Flórida. Adicionalmente, MELLO et al (1988a; 1988b; 1993) apud DE GRANDE et al (1993) reportaram que amostras obtidas de ambientes lacustres de água doce e marinho hipersalino, não somente perdem terpanos tricíclicos na faixa de C_{38} - C_{54} , como também exibem baixas abundâncias relativas quando comparadas aos terpanos pentacíclicos.

Segundo ZUMBERGE (1984) apud RANGEL et al (2000), os compostos cíclicos mais abundantes na formação La Luna, principal rocha-geradora dos óleos venezuelanos, são os terpanos tricíclicos e os hopanos enquanto a abundância dos esteranos é relativamente baixa, com predomínio dos C_{27} esteranos. Além disso, baixas concentrações de C_{27} diasteranos com relação aos esteranos regulares são também características. Segundo MELLO et al (1988) apud RANGEL et al (2000), a relativamente baixa abundância de diasteranos sobre os esteranos regulares pode ser relacionada a um ambiente carbonático/anóxico, típico da Formação La Luna. Baseado no disposto por estes autores, o óleo encontrado em São Luís é condizente com um óleo gerado por sedimentos ricos em matéria orgânica desta Formação, o que somado à evidência relativa ao teor de vanádio, pode indicar que o derrame observado se deu durante uma operação de manipulação de petróleo venezuelano.

As características do óleo derramado em São Luís não são suficientemente conclusivas para identificar, somente com as análises geoquímicas do óleo, a sua Bacia produtora. Porém, é possível concluir que este óleo não foi extraído de reservatórios localizados no Brasil. Tendo em vista o fato de que o Brasil importa óleo venezuelano e com base nas características apresentadas, é bastante provável que este óleo tenha sido importado daquele país, sobretudo pela presença de vanádio em alta concentração e de Oleanano. De qualquer forma, isto não interfere em nada com a identificação da embarcação responsável pelo incidente, objetivo central deste trabalho.

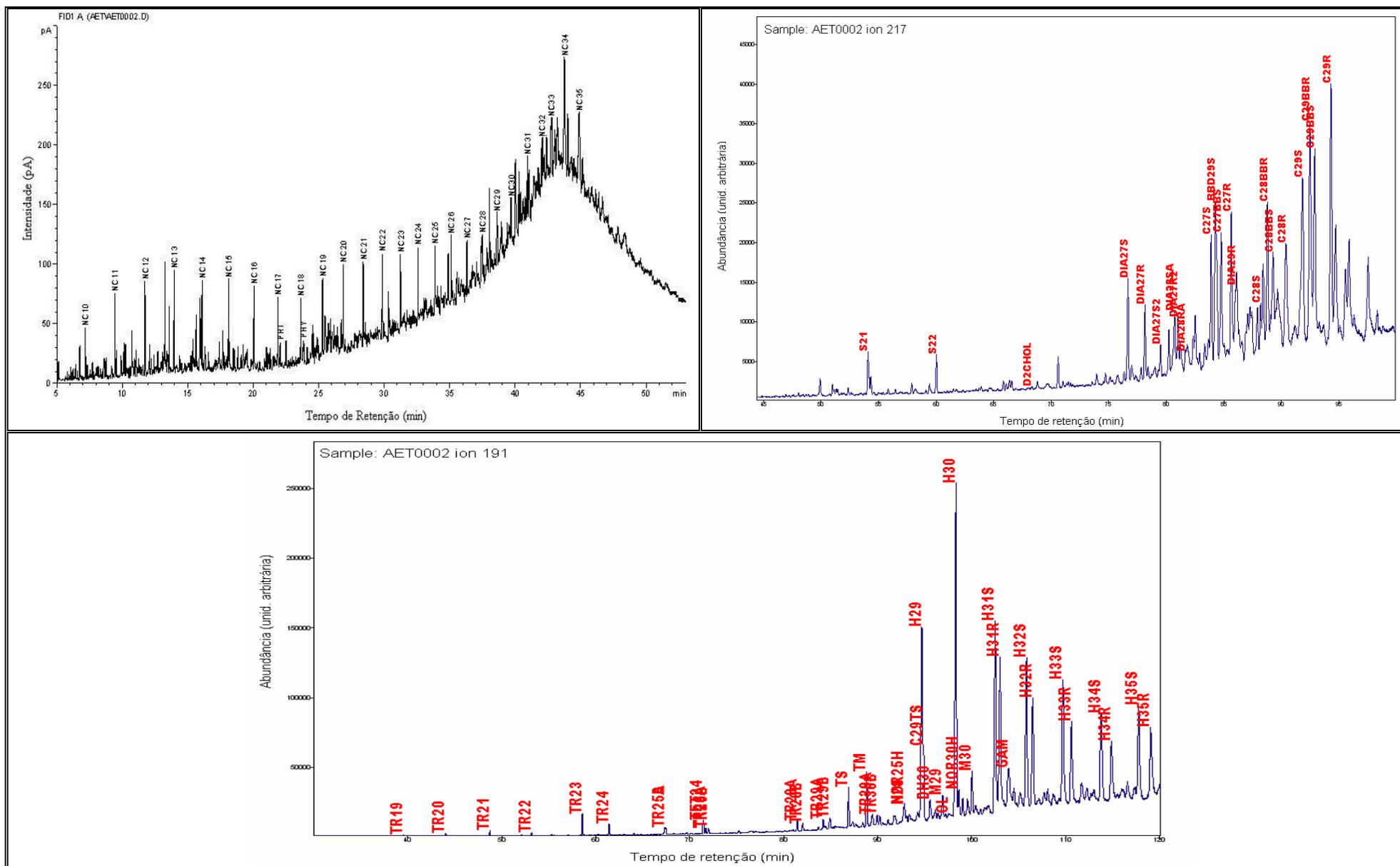


Fig. 5.41 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET02.

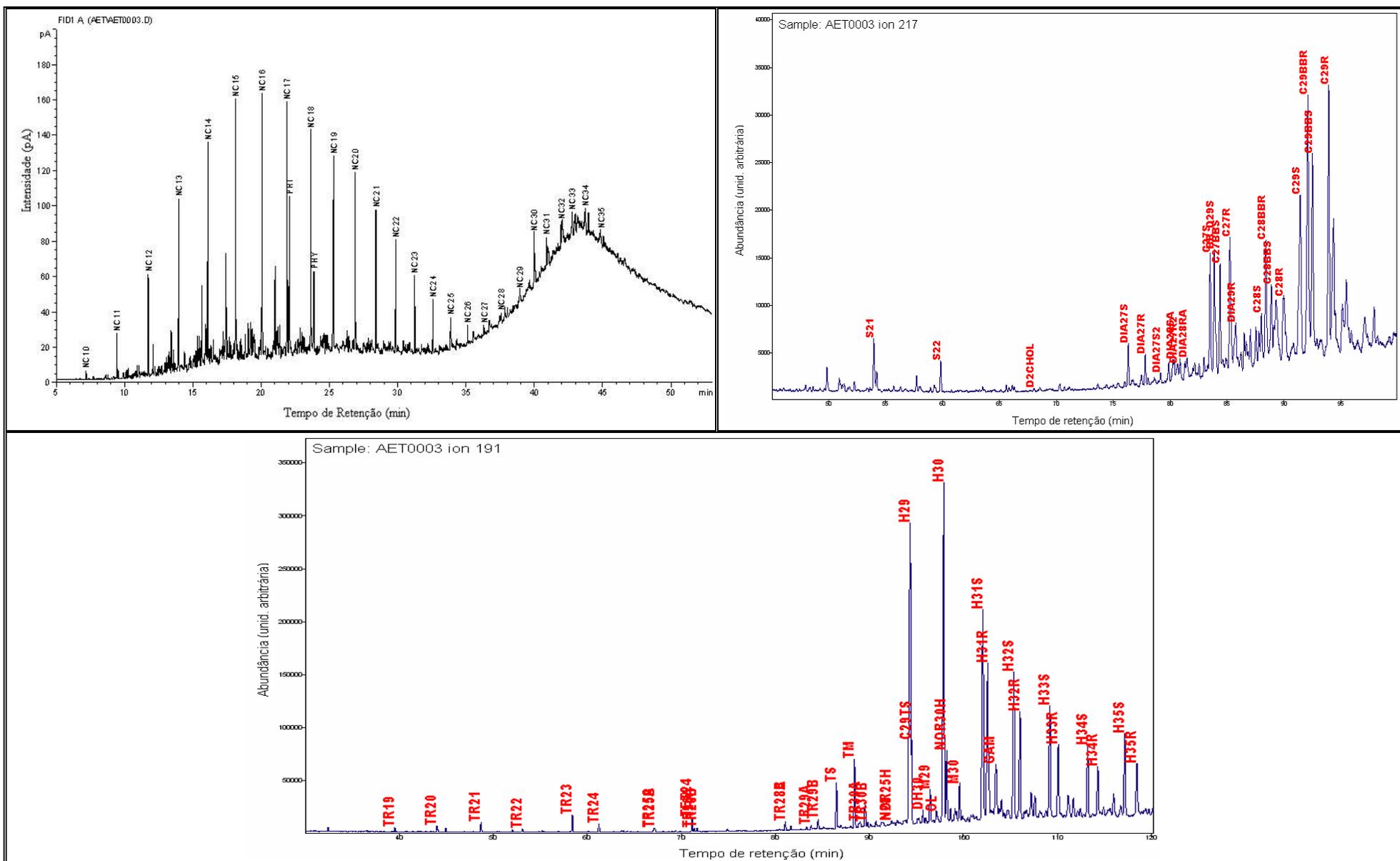


Fig. 5.42 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET03.

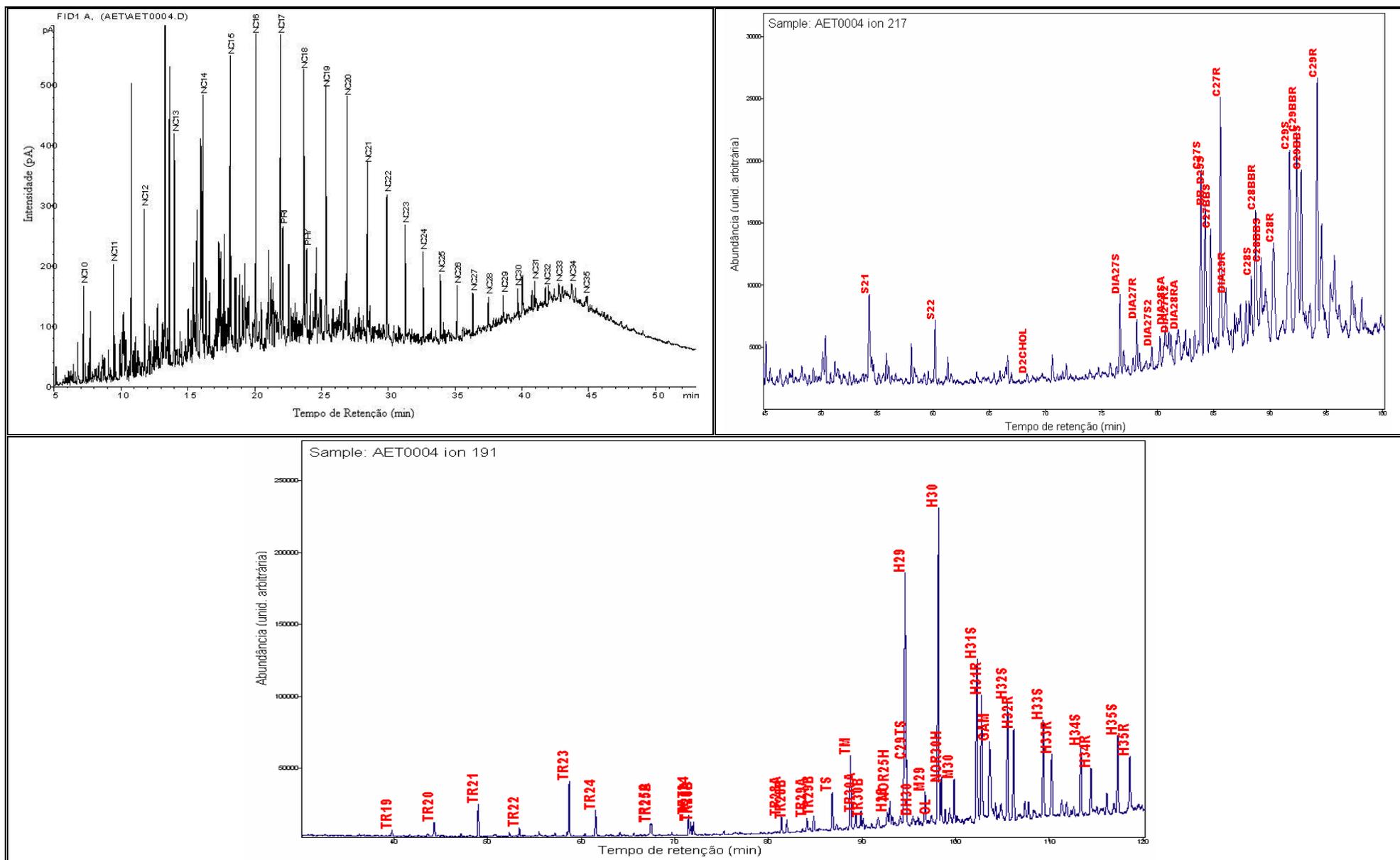


Fig. 5.43 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET04.

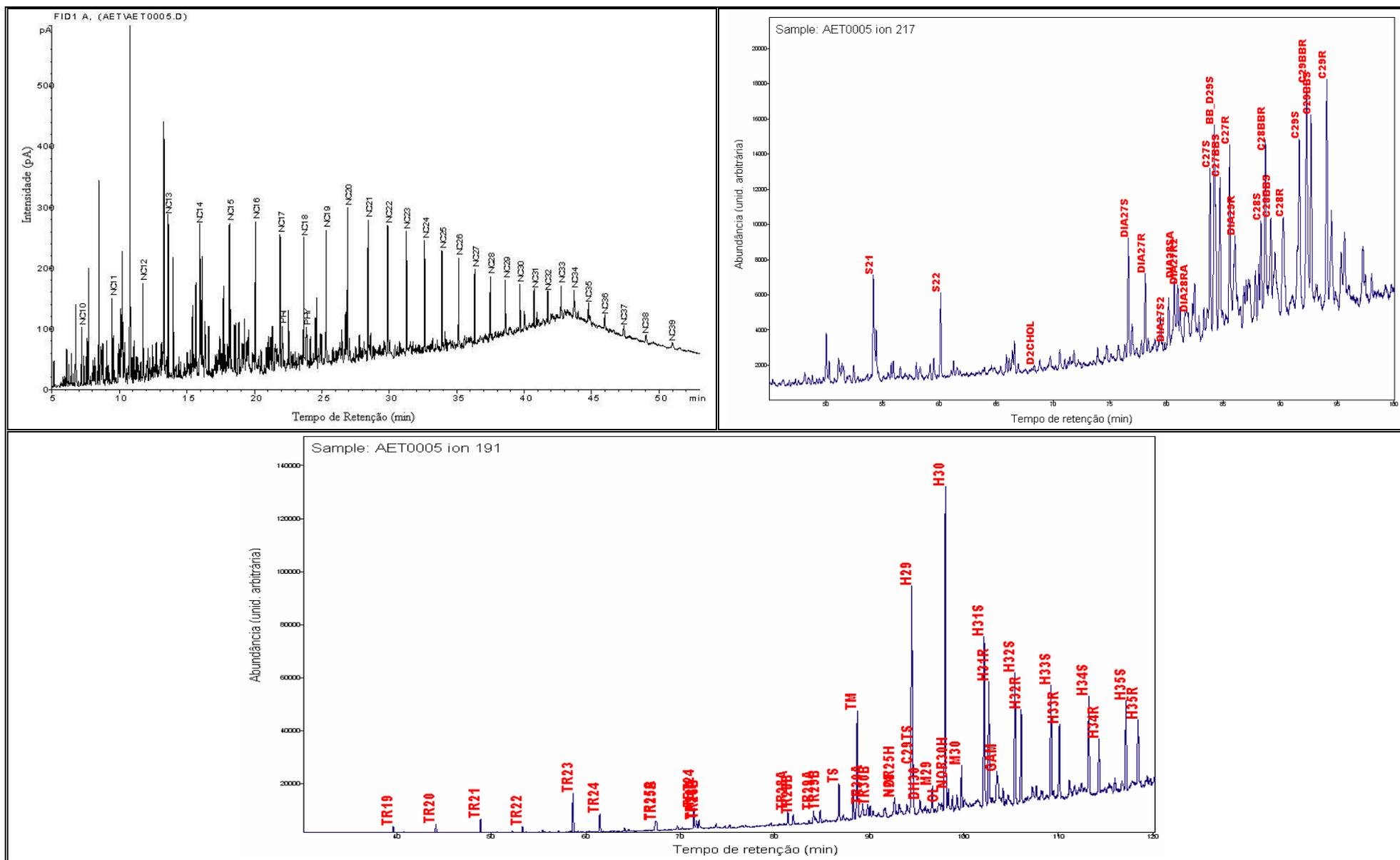


Fig. 5.44 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET05.

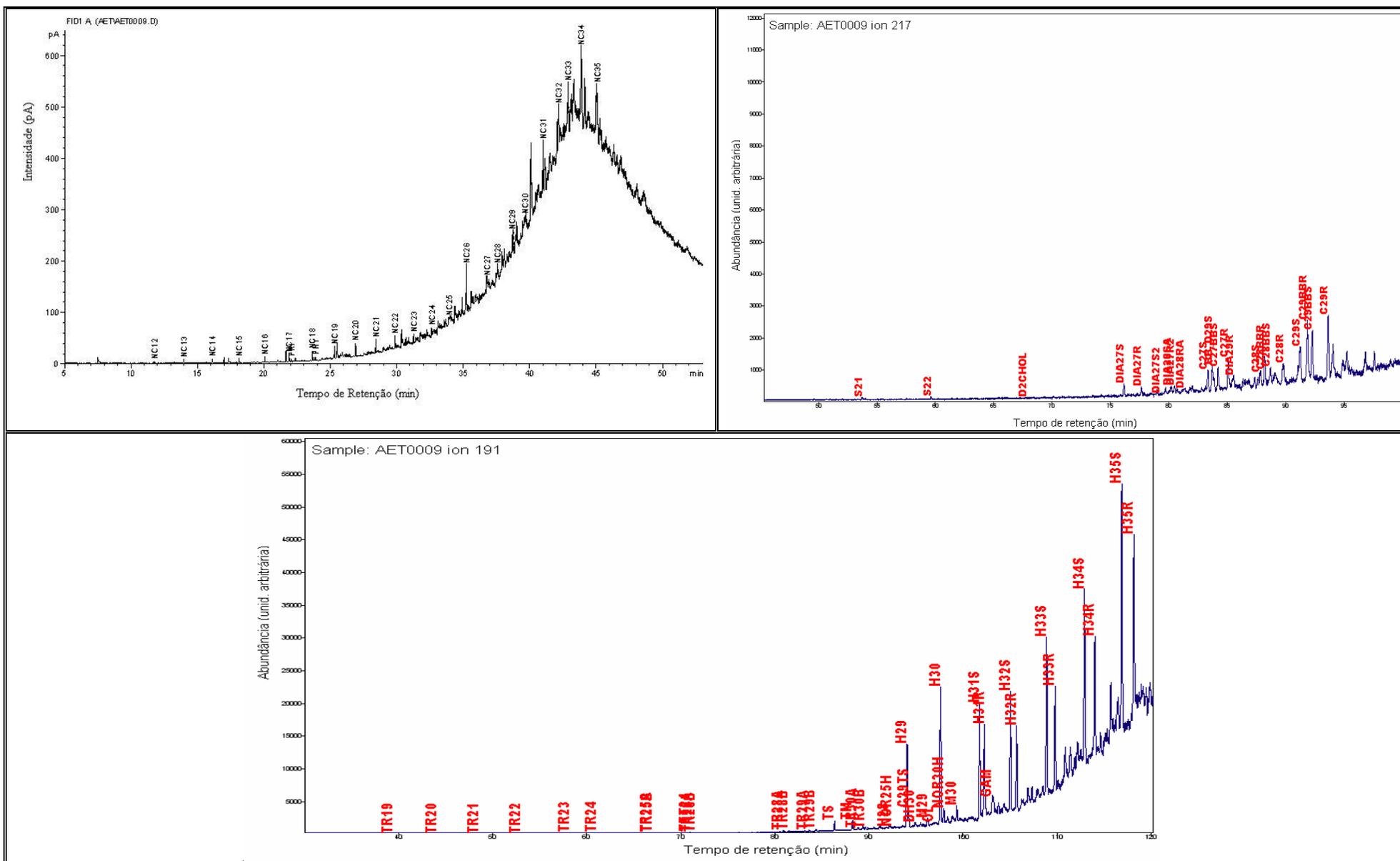


Fig. 5.48 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET09.

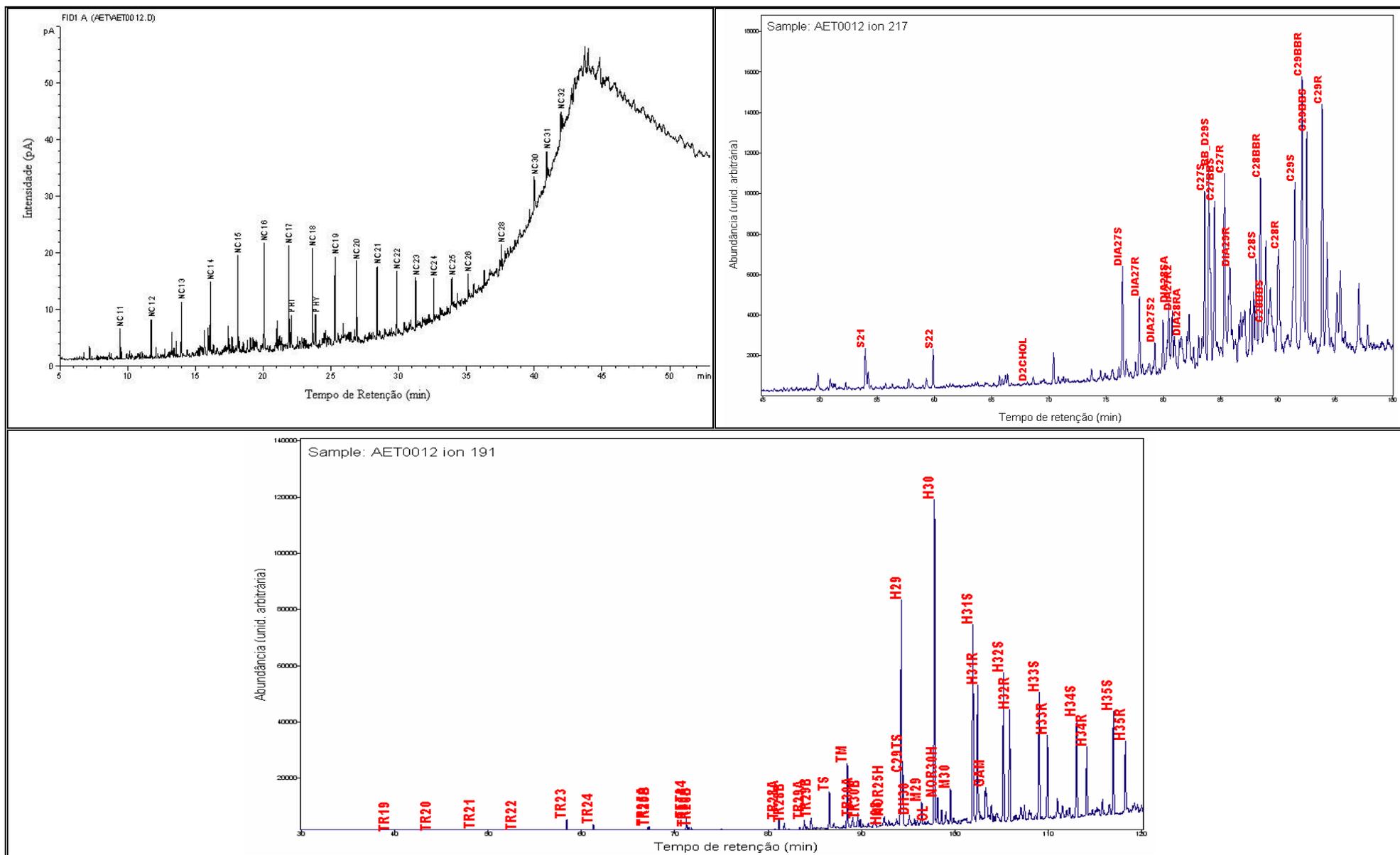


Fig. 5.51 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET12.

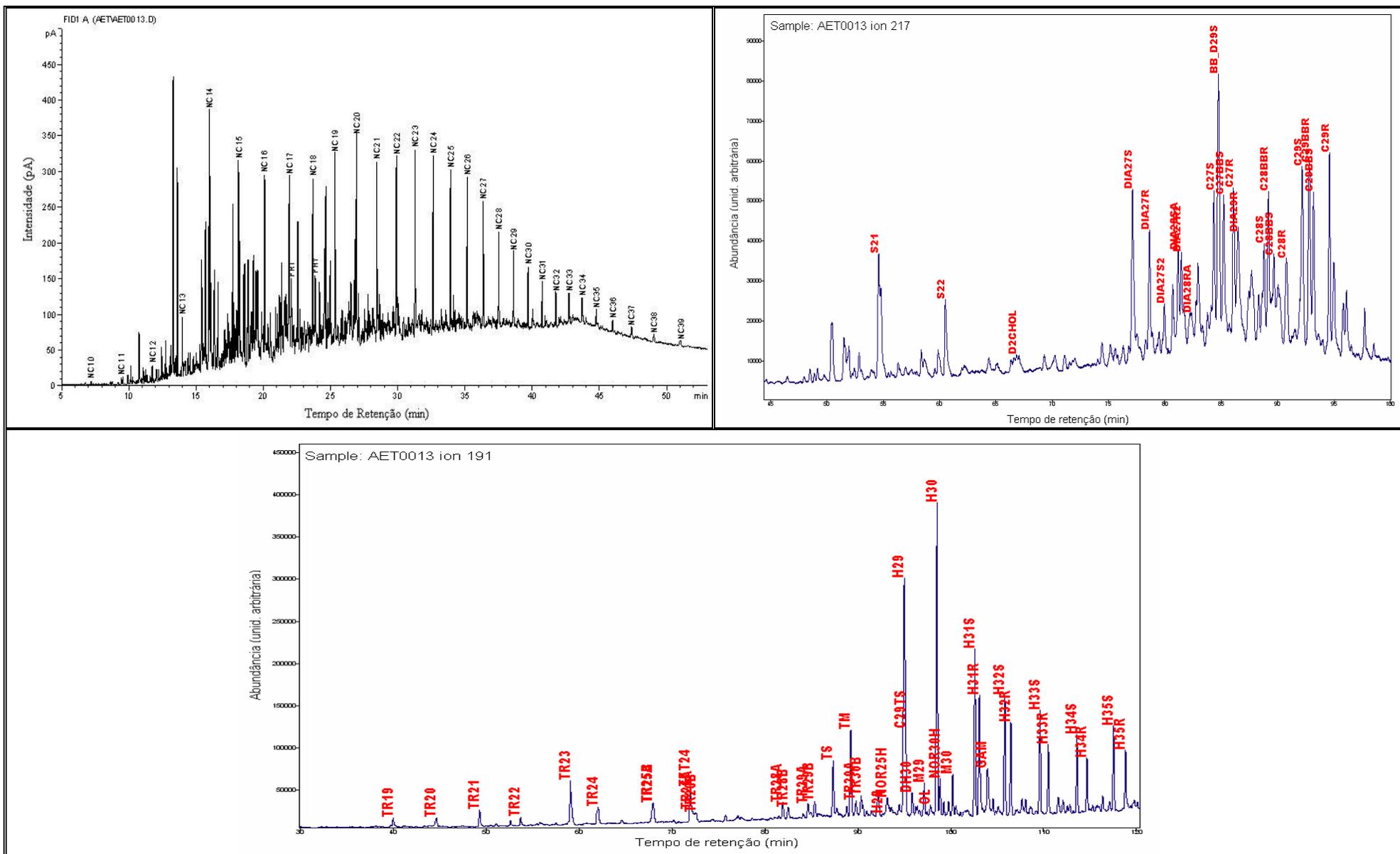


Fig. 5.52 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET13.

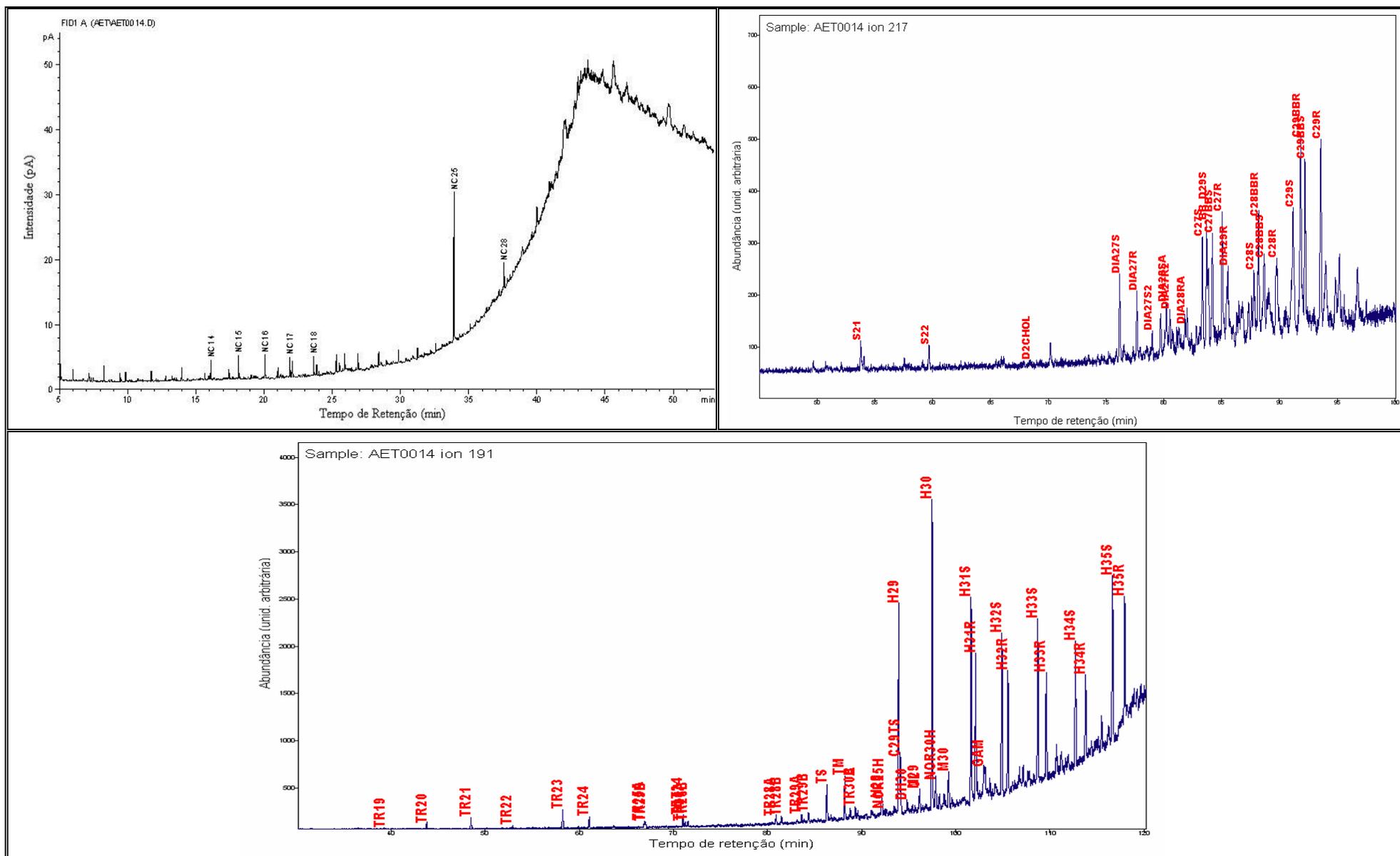


Fig. 5.53 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET14.

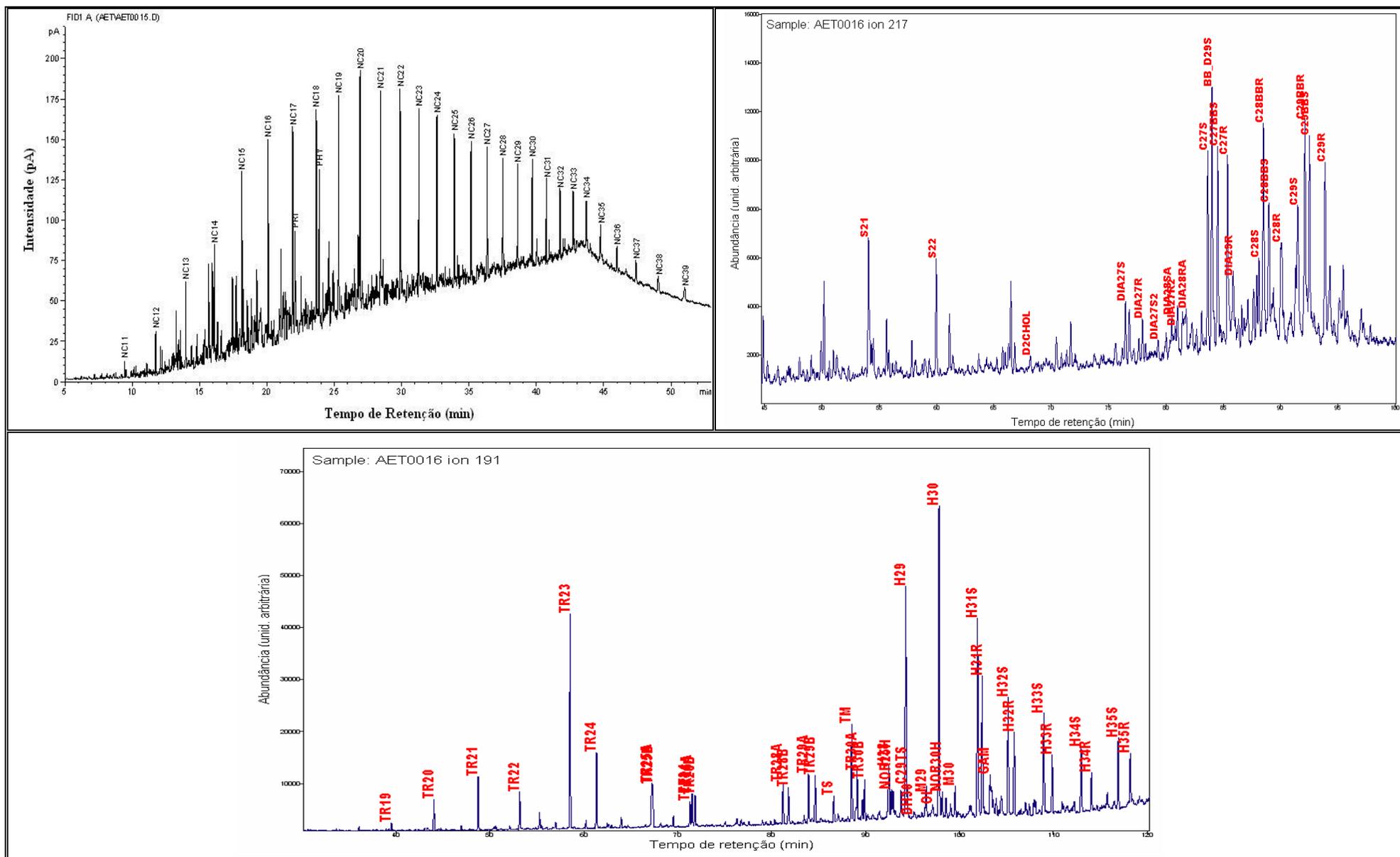


Fig. 5.55 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET16 (derrame).

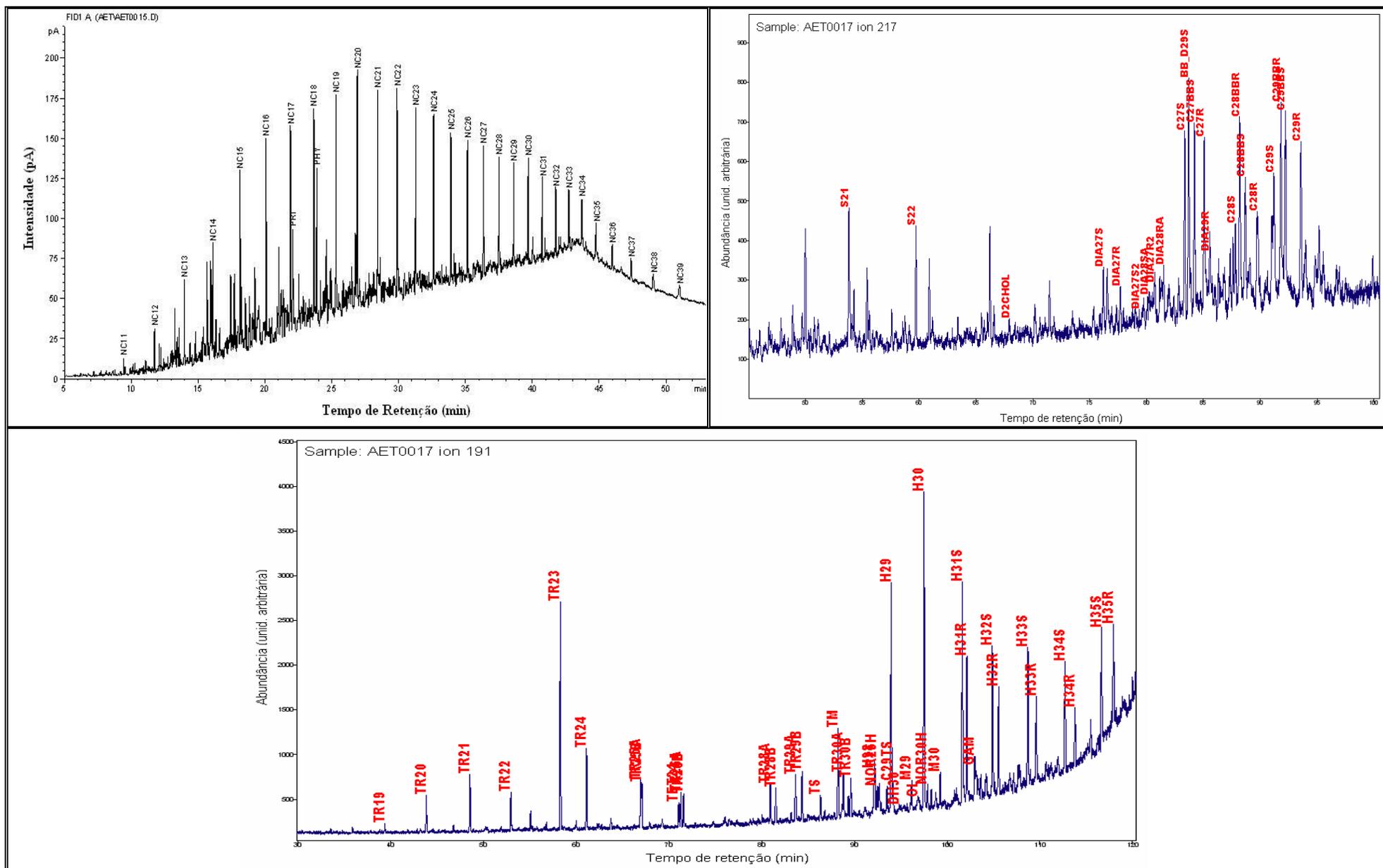


Fig. 5.56 – Cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM dos íons m/z 191 e 217 (parciais) da amostra AET17 (derrame).

6. CONCLUSÕES

Das análises realizadas, conclui-se que a amostra de óleo do derrame ocorrido na Baía de São Marcos, município de São Luís – MA, é constituída de petróleo bruto levemente intemperizado. As técnicas analíticas utilizadas permitiram indicar a amostra AET06 como a única, dentre o conjunto de amostras analisadas, que apresentou correlação inequívoca com o derrame. Portanto a embarcação NT FOXTROT é a única, dentre as embarcações suspeitas, que pode ter gerado o incidente em estudo.

A utilização preliminar da técnica de CG-DIC permitiu reduzir o rol de embarcações suspeitas. Apesar de tal técnica não ter permitido apontar inequivocamente para uma única amostra suspeita, esta técnica foi considerada válida pois permitiria um melhor planejamento das análises por CG-EM, bem mais caras e específicas, reduzindo custos por eliminar do processo aquelas amostras que obviamente não coincidiram com o óleo derramado. Vale ressaltar que tal conclusão se baseia no fato de as amostras do derrame terem sido consideradas apenas levemente intemperizadas, situação que pode não ser encontrada em outros casos, envolvendo derrames detectados muito tempo após sua ocorrência no mar, após longo tempo em ambiente sedimentar, ou quando o produto derramado é um derivado de petróleo, já que o óleo derramado provavelmente apresentaria baixas concentrações tanto de hidrocarbonetos lineares quanto de isoprenóides, dificultando a comparação entre o derrame e as fontes suspeitas por CG-DIC. As amostras AET05, AET06 e AET13 apresentaram elevada similaridade com o óleo derramado nas análises preliminares por CG-DIC, sendo as únicas que se mostraram com n-alcanos resolvidos na faixa compreendida entre n-C₁₁ e n-C₃₉, como observado com a amostra do óleo derramado, sendo consideradas coincidentes com o derrame neste nível de análise. Todas as demais amostras, obtidas de fontes suspeitas, diferiram significativamente quando comparadas com o óleo derramado, tanto por apresentarem um perfil visual diferente como por não possuírem n-alcanos resolvidos ao longo de todo o intervalo observado para a amostra do derrame, tendo sua autoria descartada no processo de identificação da fonte do derrame observado na Baía de São Marcos.

Isoladamente, nem a determinação do teor de Níquel e Vanádio e nem as relações obtidas a partir das concentrações destes metais permitiram apontar inequivocamente para a fonte do derrame, apenas indicando uma tendência que foi confirmada posteriormente com as análises por CG-EM. Nenhuma amostra coincidiu com o óleo derramado ao nível de 99% de confiança e as amostras AET06 e AET08 foram as mais similares. As amostras AET03, AET07, AET08, AET09 e AET14 apresentaram concentrações muito baixas de Ni e V, indicando que poderiam ser constituídas de algum produto derivado de petróleo, informação

adicional que contribuiu para a sua não coincidência com o óleo derramado. O óleo derramado apresentou elevada concentração de vanádio, o que levou à suspeita de o mesmo ter sido importado da Venezuela, país exportador conhecido por possuir alguns óleos com elevado teor deste metal e um tradicional exportador para o Brasil. Dentre as amostras obtidas das fontes suspeitas, a amostra AET06 foi a que apresentou o maior teor de vanádio. Tal característica indicou que dentre as amostras AET05, AET06 e AET13, consideradas coincidentes com o derrame pelos resultados das análises por CG-DIC, a amostra AET06 foi a que apresentou maior similaridade com o derrame quando considerados também os resultados das análises de metais.

Da determinação da razão isotópica do carbono “whole oil”, conclui-se que tais análises não se prestaram a diferenciar claramente o derrame e o seu autor. Dos resultados obtidos observou-se que, considerada somente a utilização desta técnica, o óleo derramado poderia ter se originado de pelo menos sete amostras, dentre as coletadas das embarcações suspeitas, que diferiram em menos de 1‰ do resultado observado para a amostra do óleo derramado na Baía de São Marcos. Os resultados obtidos de tais análises permitiram indicar as amostras AET06, AET07 e AET08 como as de maior similaridade com as amostras do óleo derramado.

Considerados os resultados obtidos por CG-DIC, metais e $\delta^{13}\text{C}$ “whole oil” juntos, a amostra AET06 foi considerada a mais similar com o óleo derramado, porém não foi possível ainda excluir uma possível autoria de outras amostras, notadamente AET05 e AET13.

Somente após as análises de biomarcadores por CG-EM foi confirmado que a amostra AET06, coletada da embarcação NT FOXTROT, apresenta correlação inequívoca com a amostra do óleo derramado na Baía de São Marcos, concluindo-se, portanto, que a embarcação NT FOXTROT ocasionou o incidente em estudo. Das análises por CG-EM da fração de saturados observou-se que o óleo encontrado nas praias da Baía de São Marcos apresentava elevada abundância tanto de terpanos tricíclicos quanto do 25-norhopano, características pouco comuns nas amostras obtidas das fontes suspeitas e que, somadas a outros parâmetros com elevada capacidade de correlação, como a distribuição dos C_{27} , C_{28} e C_{29} $\beta\beta$ esteranos, permitiu confirmar que a amostra AET06 era a única que apresentava elevada similaridade com o óleo derramado, permitindo concluir por sua autoria no episódio em estudo, apesar de não ter sido observada uma perfeita convergência em todos os parâmetros avaliados. A elevada abundância de terpanos tricíclicos, somada à presença de oleanano e à maior abundância do C_{27} $\beta\beta$ esterano, relativa ao C_{28} e C_{29} $\beta\beta$ esteranos, indicaram que o derrame foi decorrente do transporte de um óleo condizente com aqueles originados da Formação La Luna, principal rocha geradora dos óleos venezuelanos. Tal

informação coincidiu com os resultados obtidos das análises de metais, permitindo concluir-se que o incidente observado nas praias da Baía de São Marcos decorreu do derrame de um óleo cru venezuelano. As análises por CG-EM da fração de aromáticos pouco contribuíram para a comparação entre o derrame e as fontes suspeitas. Problemas possivelmente decorrentes de baixa sensibilidade do equipamento utilizado conduziram a resultados erráticos, se a comparação entre o derrame e as fontes suspeitas se desse somente com o monitoramento dos esteróides triaromáticos, podendo-se atribuir a autoria do derrame a outras fontes suspeitas, conforme o parâmetro utilizado para comparação. De modo similar, a identificação do derrame não foi possível com o monitoramento dos C_0 e C_1 HPAs, conforme o procedimento adotado neste estudo, pela baixa capacidade de diferenciação entre as amostras.

Do tratamento multivariado dos dados, foi possível concluir que tanto a análise por PCA quanto por HCA permitiram chegar à mesma conclusão, apontando independentemente para a amostra AET06 como a mais similar com o óleo derramado na Baía de São Marcos. A melhor convergência entre a amostra triplicada do derrame e a amostra AET06 se deu quando os cálculos foram realizados considerando somente aquelas razões ditas “conservadas”, ou seja, quando se descartaram dos cálculos por PCA e HCA aquelas razões desenvolvidas a partir de compostos monitorados da fração de aromáticos, HPAs e esteróides triaromáticos. Além disso, as matrizes de distância calculadas para o conjunto de amostras por HCA indicaram que a amostra AET06 apresentou similaridade de aproximadamente 94% com o óleo derramado quando eliminadas da análise numérica aquelas razões de diagnóstico que apresentaram baixa capacidade de discriminação, conforme conceito proposto e utilizado com sucesso por CHRISTENSEN et al (2004) para detecção de “outliers”. A utilização de técnicas quimiométricas para identificar derrames de óleos pode não ser aplicável, contudo, a outros casos envolvendo alguns tipos de óleos brutos, que apresentem naturalmente baixos teores de biomarcadores ou a derivados de petróleo, já que o necessário estabelecimento de um amplo conjunto de razões de diagnóstico poderia ser comprometido.

As amostras AET07 e AET08, coletadas de uma mesma embarcação, apresentaram elevada similaridade entre si, como também observado com as amostras do óleo derramado e a amostra AET06. Apesar de diferirem em alguns parâmetros, as amostras AET07 e AET08 podem ser consideradas praticamente iguais quando eliminadas do tratamento multivariado de dados aquelas razões de diagnóstico que apresentaram baixa capacidade de discriminação. Isto demonstra a consistência e confiabilidade do procedimento adotado, o que extrapolado para as amostras do derrame, indica que a amostra AET06 realmente deve pertencer ao conjunto de amostras do óleo derramado, apesar de não ter convergido completamente para o conjunto de replicatas do derrame.

Não foi efetuada a coleta de amostras em replicata das fontes suspeitas, tendo sido apenas coletadas amostras em pontos diferentes de algumas embarcações. Em se tratando de casos reais, envolvendo diversas embarcações suspeitas, a coleta de amostras em replicata de um mesmo ponto pode ser interessante em caso de contestação de variabilidade metodológica por parte da fonte responsabilizada. Além disso, não foi coletada uma amostra de branco (areia da praia, por exemplo), o que poderia evidenciar características interferentes – como traços de derrames anteriores – que poderiam esclarecer os fatores que impossibilitaram uma convergência ainda mais completa da amostra coletada da embarcação NT FOXTROT.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUL-KASSIM, T. A. T; SIMONEIT, B. R. T. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications. Environmental Science and Technology, 29, 2473-2483, 1995.
- ABOUL-KASSIM, T. A. T; SIMONEIT, B. R. T. Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. Marine Pollution Bulletin, 30, 63-73, 1995a.
- ALZAGA, R.; MONTUORI, P.; ORTIZ, L.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Fast solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure for oil fingerprinting. Application to the Prestige oil spill. Journal of Chromatography A, 1025, 133-138, 2004.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – Health and Environmental Sciences Department. Fate of Spilled Oil in Marine Waters: Where does it go? What does it do? How do dispersants affect it? – API Publication Number 4691, 1999.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry. ASTM D 5708a, 1995.
- ATLAS, M. R. Petroleum Biodegradation and Oil Spill Bioremediation. Marine Pollution Bulletin, 31, 178-182, 1995.
- BARAKAT, A. O.; MOSTAFA, A. R.; QIAN, Y.; KENNICUTT M. C. Application of petroleum chemical fingerprinting in oil spill investigations – Gulf of Suez, Egypt. Spill Science and Technology Bulletin, 7, 229-239, 2002.
- BARAKAT, A. O.; MOSTAFA, A. R.; RULLKÖTTER, J.; HEGAZI, A. R. Application of a multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment. Marine Pollution Bulletin, 38, 535-544, 1999.
- BARAKAT, A. O.; QIAN, Y.; KIM, M.; KENNICUTT, M. C. Chemical Characterization of naturally weathered oil residues in arid terrestrial environment in Al-Alamein, Egypt. Environmental International, 27, 291-310, 2001.
- BOUTTON, T. W. Stable carbon isotope ratios of natural materials: I. Sample preparation and mass spectrometric analysis. In: COLEMAN, D. C.; FRY, B. Carbon Isotope Techniques. Academic Press, 1991.

- BROOKS, P. W.; FOWLER, M. G.; MACQUEEN, R. W. Biological marker and conventional organic geochemistry of oil sands/heavy oils, Western Canada Basin. Organic Geochemistry, 12, 519-538, 1988.
- BROWN, R. J. Determination of trace metals in petroleum and petroleum products using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 38, 283-289, 1983.
- BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. Química Nova, 2, 84-99, 1985.
- BURNS, W. A.; MANKIEWICZ, P. J.; BENCE, A. E.; PAGE, D. S. PARKER, K. R. A principal-component and least-squares method for allocating polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment to multiple sources. Environmental Toxicology and Chemistry, 16, 119-1131, 1997.
- CHRISTENSEN, J. H.; HANSEN, A. B.; TOMASI, G.; MORTENSEN, J.; ANDERSEN, O. Integrated Methodology for forensic oil spill identification. Environmental Science and Technology, 38, 2912-2918, 2004.
- CHRISTENSEN, J. H.; TOMASI, G.; HANSEN, A. B. Chemical Fingerprinting of Petroleum Biomarkers using time warping and PCA. Environmental Science and Technology, 39, 255-260, 2005.
- CHRISTENSEN, J. H.; HANSEN, A. B.; MORTENSEN, J.; ANDERSEN, O. Characterization and matching of oil samples using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. Analytical Chemistry, 77, 2210-2217, 2005a.
- CEMPRE. Óleo lubrificante usado: Mercado para rerrefino. Compromisso Empresarial para a Reciclagem – Disponível no site <http://www.cempre.org.br> em 08/02/2007.
- COLINA, M.; GARDINER, P. H. E.; RIVAS, Z; TRONCONE, F. Determination of vanadium species in sediment, mussels and fish muscle tissues samples by liquid chromatography - inductively coupled plasma-mass spectrometry. Analytica Chimica Acta, 107-115, 2005.
- DALING, P. S.; FAKSNESS, L-G.; HANSEN, A. B. STOUT, S. A. Improved and Standardized Methodology for Oil Spill Fingerprinting. Environmental Forensics, 3, 263-278, 2002.
- DE GRANDE, S. M. B.; AQUINO NETO, F. R.; MELLO, M. R. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums. Organic Geochemistry, 20, 1039-1047, 1993.

- DE LUCA, G.; FURESI, A.; LEARDI, R.; MICERA, G.; PANZANELLI, A.; PIU, P. C.; SANA, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbour (Northern Sardinia, Italy). Marine Chemistry, 86, 15-32, 2004.
- DOUGLAS, G. S.; BENCE, A. E.; PRINCE, R. C.; MCMILLEN, S. J.; BUTLER, E. L. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. Environmental Science and Technology, 30, 2332-2339, 1996.
- FAKSNESS, L-G.; DALING, P. S.; HANSEN, A. B. Round Robin Study – Oil Spill Identification. Environmental Forensics, 3, 279-291, 2002.
- FAKSNESS, L-G.; WEISS, H.; DALING, P. S. Revision of the Nordtest Methodology for Oil Spill Identification – SINTEF – Technical Report STF66 - A01028, 2002a.
- FERREIRA, M. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons: a QSPR study. Chemosphere, 44, 125-146, 2001.
- FINGAS, M. F. Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products II. Boundary layer regulation. Journal of Hazardous Materials, 57, 41-58, 1998.
- GAGANIS, V.; PASADAKIS, N. Characterization of oil spills in the environment using parallel factor multiway analysis. Analytica Chimica Acta, 573-574, 328-332, 2006.
- GAINES, R.; HALL, G.; FRYSSINGER, G.; GRONLUND, W.; JUAIRE, K. Chemometric determination of target compounds used to fingerprint unweathered diesel fuels. Environmental Forensics, 11, 77-87, 2006.
- HOLBA, A. G.; TEGELAAR, E.; ELLIS, L.; SINGLETARY, M. S. Tetracyclic poliprenoids: Indicators of fresh water (lacustrine) algal input. Geology, 28, 3, 251-254, 2000.
- HOSTETTLER, F. D.; ROSENBAUER, R. J.; LORENSON, T. D.; DOUGHERTY, J. Geochemical characterization of tarballs on beaches along the California coast. (Part I) Shallow seepage impacting the Santa Barbara Channel Islands, Santa Cruz, Santa Rosa and San Miguel. Organic Geochemistry, 35, 725-746, 2004.
- HUNT, J. M. Petroleum Geochemistry and Geology 2nd edition, W. H. Freeman and Company, 744p. – New York, 1995.
- IMO. International Maritime Organization – disponível no site <http://www.imo.org> em 09/05/2006.
- ITOFP. Handbook 2005/2006. The International Tanker Owners Pollution Federation Limited, 50p. – London, 2005.

- KILLOPS, S.; KILLOPS V. Introduction to Organic Geochemistry – 2nd edition – Blackwell Publishing, 2005.
- KRAMER, R. Chemometric Techniques for Quantitative Analysis. Marcel Dekker, 1998.
- KVENVOLDEN, K. A.; COOPER, C. K. Natural Seepage of Crude Oil into the marine environment. Geo-Marine Letters, 23, 140-146, 2003.
- LAVINE, B. K.; MAYFIELD, H.; KROMANN, P. R.; FARUQUE, A. Source identification of underground fuel spills by pattern recognition analysis of high-speed gas chromatograms. Analytical Chemistry, 67, 3846-3852, 1995.
- LEI N° 9.966, de 28 de abril de 2000. Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências. Senado Federal – disponível em 09/05/2006 no site <http://www.senado.gov.br>.
- LEWAN, M. D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 48, 11, 2231-2238, 1984.
- LIU K.; HAN, W.; PAN, W-P; RILEY J. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emissions from a coal-fired pilot FBC system. Journal of Hazardous Materials, B84, 175-188, 2001.
- MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; DE JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B, Vol. 20A – Elsevier, 1997.
- MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C.; CASTELAO R. M.; DEL ROSSO, C.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A. J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. Environment International, 31, 77-87, 2005.
- MELLO, M. R.; TELNAES, N.; MAXWELL, J. R. The Hydrocarbon Source Potential in the Brazilian Marginal Basins: A Geochemical and Paleoenvironmental Assessment. Em: Paleogeography, Paleoclimate and Source Rocks (A.-Y Huc, ed.). American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, 233-272, 1995.
- MELLO, M. R.; GUADALUPE, M. D. F.; FREITAS, L. C. D. S. A Geoquímica Orgânica aplicada à caracterização de derramamentos de óleos no mar. 4º Congresso Brasileiro do Petróleo, 1990.

- MELLO, M. R.; GAGLIANONE, P. C.; BRASSELL, S. C.; MAXWELL, J. R. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. Marine and Petroleum Geology, 5, 205-223, 1988.

- MELLO, M. R. Geochemical and molecular studies of the depositional environments of source rocks and their derived oils from the Brazilian marginal basins. Unpublished Ph. D. Thesis, Bristol University, Bristol – UK, 1988.

- MENICONI, M. D. F. G.; CARNEIRO, M. E. R.; BARBANTI, S. M. ; MASSONE, C. G. SILVA, G. C. Brazilian Oil Spills Chemical Characterization – Case Studies. Environmental Forensics, 3, 303-321, 2002.

- MICHEL, J.; GILBERT, T.; ETKIN, D. S.; URBAN, R.; WALDON, J; BLOCKSIDGE, C. T. Potentially Polluting Wrecks in Marine Waters – International Oil Spill Conference, 2005.

- MILLER, J. C.; MILLER, J. N. Estadística y Quimiometría para Química Analítica – 4ª edición – Pearson Educación S.A., 2002.

- MOLDOWAN, J. M.; DAHL, J.; MCCAFFREY, M. A.; SMITH, W. J.; FETZER, J. C. Application of biological marker technology to bioremediation of refinery by-products. Energy and Fuels, 9, 155-162, 1995.

- MOREDA, J. M.; ARRANZ, A.; FDEZ DE BETOÑO, S.; CID, A.; ARRANZ, J. F. Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge. The Science of the Total Environment, 220, 33-43, 1998.

- MUDGE, S. M. Reassessment of the hydrocarbons in Prince William Sound and the Gulf of Alaska: Identifying the source using partial least-squares. Environmental Science and Technology, 36, 2354-2360, 2002.

- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Oil in the sea III: Inputs, Fates and Effects – The National Academies Press, 2003.

- NORDTEST. NT CHEM 001 – Nordtest Method, Espoo, Finland, 2nd edition, 1991.

- ØYGARD, K.; GRAHL-NIELSEN, O.; ULVØEN, S. Oil/oil correlation by aid of chemometrics. Organic Geochemistry, 6, 561-567, 1984.

- PEÑA-MÉNDEZ, E. Ma.; ASTORGA-ESPAÑA, MA, s.; GARCIA-MONTELONGO, F. J. Chemical fingerprinting applied to the evaluation of marine oil pollution in the coasts of Canary Islands (Spain). Environmental Pollution, 111, 177-187, 2001.

- PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. The Biomarker Guide – 2nd edition – Cambridge University Press, Cambridge – UK, 2005.
- RANGEL, A.; PARRA, P.; NIÑO, C. The La Luna formation: chemostratigraphy and organic facies in the Middle Magdalena Basin. Organic Geochemistry, 31, 1267-1284, 2000.
- READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. –P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. Marine Pollution Bulletin, 44, 48-62, 2002.
- SAMANTA, S. K.; SINGH, O. V.; JAIN, S. K. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. Trends in Biotechnology, 20, 243-248, 2002.
- SANDERCOCK, P. M. L.; DU PASQUIER, E. Chemical Fingerprinting of unevaporated gasoline samples. Forensic Science International, 134, 1-10, 2003.
- SINNINGUE DAMSTE, J. S.; KENIG, F.; KOOPMANS, M. P.; KOSTER, J.; SCHOUTEN, S.; HAYES, J. M.; DE LEEUW, J. W. Evidence for gamacerane as an indicator of water column stratification. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 59, 1895-1900, 1995.
- SOUZA FILHO, P. W. M.; GONÇALVES, F. D.; BEISL, C. H.; MIRANDA, F .P.; ALMEIDA, E. F.; CUNHA, E. R. Sistema de observação costeira e o papel dos sensores remotos no monitoramento da costa norte brasileira, Amazônia. Revista Brasileira de Cartografia, 57/02, 79-86, 2005.
- STELLA, A.; PICCARDO, M. T.; CORADEGHINI, R.; REDAELLI, A.; LANTERI, S.; ARMANINO, C.; VALERIO, F. Principal component analysis application in polycyclic aromatic hydrocarbons “mussel watch” analyses for source identification. Analytica Chimica Acta, 461, 201-213, 2002.
- STOUT, S.; UHLER, A. D.; MCCARTHY, K J. A Strategy and Methodology for Defensibly Correlating Spilled Oil to Source Candidates. Environmental Forensics, 2, 87-98, 2001.
- TELNAES, N.; DAHL, B. Oil-oil correlation using multivariate techniques. Advances in Organic Geochemistry, 10, 425-432, 1986.
- THOMAS, J. E. Fundamentos da Engenharia do Petróleo – 1^a ed. – Ed. Interciência, 271p. Rio de Janeiro, 2001.
- U.S. EPA. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) – EPA. Method 8270d. U.S. EPA. Revision 4, 1998.

- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum Formation and Occurrence – A New Approach to Oil and Gas Exploration 2nd edition, Springer-Verlag, 699p. – Berlin Heidelberg, 1984.
- VANDEGINSTE, B. G. M.; MASSART, D. L.; BUYDENS, L. M. C.; DE JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B, Vol. 20B – Elsevier, 1997.
- WANG, Z.; FINGAS, M. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. Marine Pollution Bulletin, 47, 423-452, 2003.
- WANG, Z.; FINGAS, M. Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 712, 321-343, 1995.
- WANG, Z.; STOUT, S. A.; FINGAS, M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. Environmental Forensics, 7, 105-146, 2006.
- WANG, Z.; FINGAS, M.; LAMBERT, P.; ZENG, G.; YANG, C.; HOLLEBONE, B. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002). Journal of Chromatography A, 1038, 201-214, 2004.
- WANG, Z.; FINGAS, M.; SIGOUIN, L. Using multiple criteria for fingerprinting unknown oil samples having very similar chemical composition. Environmental Forensics, 3, 251-262, 2002.
- WANG, Z.; FINGAS, M.; SIGOUIN, L. Characterization and identification of a “mystery” oil spill from Quebec. Journal of Chromatography A, 909, 155-169, 2001.
- WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil Spill Identification. Journal of Chromatography A, 843, 369-411, 1999.
- WENGER, L. M.; ISAKSEN, G. H. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments. Organic Geochemistry, 33, 1277-1292, 2002.
- WHITTAKER, M.; POLLARD, S. J. T. A performance assessment of source correlation and weathering indices for petroleum hydrocarbons in the environment. Environmental Toxicology and Chemistry, 16, 1149-1158, 1997.
- WHITTAKER, M.; POLLARD, S. J. T.; FALLICK, A. E.; PRESTON, T. Characterization of refractory wastes at hydrocarbon contaminated sites – II. Screening of reference oils by stable carbon isotope fingerprinting. Environmental Pollution, 94, 195-203, 1996.

A – Razões de Diagnóstico calculadas para a fração de saturados, metais e razão isotópica nas amostras em análise

Tabela 8.1 – Razões de Diagnóstico calculadas para a fração de saturados, metais e razão isotópica nas amostras em análise

AMOSTRA	Ni/(Ni+V)	C13/C12	TRI/Hop	Ts/ (Ts+Tm)	C29TS/ H29	H28/ (H28+H29)	H28/ (H28+H30)	H29/ H30	DH30/ H30	OL/ H30	M30/ H30	M29/ M30	(M29+M30)/ (H29+M29+H30+M30)	GAM/ H30
AET01	0,351	-25,49	0,554	0,371	0,195	0,058	0,041	0,698	0,036	0,076	0,137	0,767	0,125	0,179
AET02	0,217	-28,96	0,069	0,420	0,387	0,079	0,047	0,582	0,056	0,014	0,133	0,536	0,114	0,109
AET03	0,568	-26,99	0,059	0,403	0,275	0,013	0,012	0,889	0,044	0,036	0,107	0,976	0,100	0,155
AET04	0,245	-26,79	0,163	0,339	0,263	0,048	0,038	0,794	0,025	0,025	0,141	0,755	0,121	0,242
AET05	0,267	-29,20	0,113	0,254	0,226	0,069	0,050	0,702	0,039	0,023	0,139	0,609	0,116	0,099
AET06	0,179	-27,42	0,367	0,260	0,217	0,083	0,071	0,844	0,027	0,052	0,131	0,964	0,122	0,131
AET07	0,325	-27,11	0,042	0,373	0,232	0,000	0,000	0,858	0,017	0,017	0,124	0,827	0,109	0,183
AET08	0,041	-27,26	0,035	0,362	0,250	0,000	0,000	0,773	0,018	0,019	0,109	0,918	0,106	0,192
AET09	0,281	-27,75	0,003	0,483	0,234	0,000	0,000	0,607	0,028	0,012	0,113	0,497	0,095	0,115
AET10	0,319	-28,43	0,144	0,261	0,277	0,058	0,040	0,667	0,039	0,021	0,146	0,632	0,125	0,204
AET11	0,357	-28,73	0,080	0,377	0,209	0,019	0,017	0,898	0,029	0,022	0,099	0,776	0,085	0,089
AET12	0,458	-29,39	0,059	0,361	0,236	0,004	0,003	0,694	0,029	0,009	0,108	0,639	0,094	0,096
AET13	0,273	-29,22	0,141	0,396	0,317	0,015	0,011	0,752	0,071	0,030	0,132	0,797	0,119	0,127
AET14	0,529	-32,14	0,052	0,465	0,269	0,073	0,050	0,675	0,030	0,070	0,116	0,518	0,095	0,080
AET15	0,104	-27,32	0,453	0,207	0,147	0,183	0,138	0,716	0,023	0,041	0,106	0,932	0,106	0,126
AET16	0,107	-27,35	0,472	0,214	0,141	0,180	0,141	0,748	0,021	0,038	0,098	0,989	0,101	0,125
AET17	0,103	-27,32	0,434	0,215	0,130	0,149	0,111	0,715	0,029	0,040	0,105	0,901	0,104	0,128
Média DERRAME	0,105	-27,33	0,453	0,212	0,140	0,171	0,130	0,726	0,024	0,040	0,103	0,941	0,104	0,126
desvio-padrão DERRAME	0,002	0,017	0,019	0,004	0,009	0,019	0,017	0,019	0,004	0,002	0,004	0,045	0,003	0,002
RSD(%) DERRAME	1,99	-0,06	4,18	1,97	6,35	11,17	12,75	2,56	17,11	3,89	3,89	4,78	2,69	1,41
Média SUSPEITOS	0,315	-28,206	0,134	0,366	0,256	0,037	0,027	0,745	0,035	0,030	0,124	0,729	0,109	0,143
desvio-padrão SUSPEITOS	0,138	1,607	0,150	0,070	0,049	0,032	0,024	0,101	0,015	0,021	0,015	0,161	0,013	0,050
RSD(%) SUSPEITOS	43,73	-5,70	111,75	19,23	19,27	87,78	86,84	13,57	42,01	69,13	12,20	22,11	12,21	34,92
C_d	21,99	89,90	26,76	9,74	3,04	7,86	6,81	5,31	2,46	17,76	3,13	4,62	4,55	24,78

Observações:

1) As linhas Média DERRAME, desvio-padrão DERRAME e RSD(%) DERRAME correspondem ao cálculo destes parâmetros para as amostras AET15, AET16 e AET17, triplicata do derrame. As linhas Média SUSPEITOS, desvio-padrão SUSPEITOS e RSD(%) SUSPEITOS correspondem ao cálculo desses parâmetros para as amostras AET01 a AET14.

2) Para informação detalhada sobre cada razão estabelecida, ver tabela 4.6.

Tabela 8.1 (continuação) – Razões de Diagnóstico calculadas para a fração de saturados, metais e razão isotópica nas amostras em análise

AMOSTRA	25Nor/ Hop177	TET24/ 26Tri	TR22/ TR21	TET24/ TR23	TET24/ H30	TR23/ TRI	TR21/ TR23	TR21/ H30	TR20/ TR21	TR26/ TR25	TR24/ TR23	TR20/ TR23	TR23/ H30	TR24/ H30	TR26/ (TR23+TR26)	TR23/ (TR23+TM)	ETR
AET01	0,682	0,560	0,240	0,214	0,125	0,270	0,709	0,414	0,382	1,068	0,437	0,271	0,584	0,255	0,277	0,744	0,717
AET02	0,126	1,313	0,588	0,646	0,041	0,196	0,276	0,018	0,569	0,784	0,511	0,157	0,064	0,033	0,330	0,277	0,491
AET03	0,070	2,314	0,341	0,860	0,044	0,211	0,572	0,029	0,571	0,897	0,475	0,326	0,051	0,024	0,271	0,201	0,400
AET04	0,826	0,797	0,273	0,367	0,063	0,228	0,596	0,102	0,416	1,070	0,472	0,248	0,171	0,081	0,316	0,421	0,601
AET05	0,162	1,298	0,448	0,532	0,064	0,230	0,373	0,045	0,654	0,852	0,459	0,244	0,120	0,055	0,291	0,265	0,573
AET06	0,667	0,864	0,532	0,257	0,131	0,276	0,284	0,145	0,537	0,614	0,337	0,153	0,511	0,172	0,229	0,556	0,758
AET07	0,000	3,527	0,948	1,421	0,047	0,164	0,191	0,006	0,216	0,850	0,408	0,041	0,033	0,014	0,287	0,147	0,321
AET08	0,080	3,798	0,948	1,683	0,042	0,129	0,194	0,005	0,479	0,922	0,405	0,093	0,025	0,010	0,307	0,121	0,452
AET09	0,000	1,029	0,000	1,147	0,012	0,257	0,410	0,004	0,000	1,399	0,576	0,000	0,010	0,006	0,527	0,114	0,000
AET10	0,498	1,306	0,381	0,489	0,085	0,252	0,412	0,071	0,543	0,782	0,398	0,223	0,173	0,069	0,272	0,350	0,602
AET11	0,094	1,911	0,611	0,939	0,077	0,224	0,287	0,023	0,524	0,868	0,520	0,150	0,082	0,043	0,330	0,247	0,467
AET12	0,122	1,527	0,621	0,961	0,040	0,160	0,260	0,011	0,447	0,856	0,586	0,116	0,042	0,025	0,386	0,174	0,507
AET13	0,129	1,849	0,524	0,803	0,110	0,204	0,386	0,053	0,505	0,505	0,378	0,195	0,137	0,052	0,303	0,335	0,492
AET14	0,000	1,124	0,289	0,645	0,039	0,185	0,614	0,037	0,364	0,934	0,594	0,223	0,060	0,036	0,365	0,307	0,284
AET15	0,859	0,410	0,674	0,120	0,082	0,288	0,257	0,176	0,576	0,753	0,364	0,148	0,686	0,250	0,227	0,685	0,868
AET16	0,947	0,399	0,705	0,118	0,081	0,288	0,250	0,173	0,578	0,743	0,352	0,144	0,691	0,243	0,228	0,690	0,869
AET17	0,805	0,365	0,678	0,109	0,079	0,296	0,253	0,183	0,627	0,757	0,355	0,159	0,721	0,256	0,231	0,721	0,872
Média DERRAME	0,870	0,391	0,686	0,116	0,081	0,291	0,253	0,177	0,594	0,751	0,357	0,150	0,699	0,250	0,228	0,699	0,869
desvio-padrão DERRAME	0,072	0,023	0,017	0,006	0,002	0,005	0,004	0,005	0,029	0,007	0,006	0,007	0,019	0,006	0,002	0,019	0,002
RSD(%) DERRAME	8,22	5,94	2,42	4,82	2,20	1,56	1,48	2,85	4,85	0,99	1,75	4,95	2,70	2,47	0,89	2,76	0,25
Média SUSPEITOS	0,247	1,658	0,482	0,783	0,066	0,213	0,397	0,069	0,443	0,886	0,468	0,174	0,148	0,062	0,321	0,304	0,476
desvio-padrão SUSPEITOS	0,288	0,971	0,262	0,427	0,036	0,044	0,166	0,107	0,168	0,211	0,081	0,091	0,178	0,070	0,072	0,176	0,191
RSD(%) SUSPEITOS	116,84	58,54	54,29	54,54	54,30	20,45	41,74	155,93	37,83	23,81	17,24	52,12	120,61	111,50	22,32	57,76	40,09
C _d	14,21	9,86	22,44	11,32													

Observações:

1) As linhas Média DERRAME, desvio-padrão DERRAME e RSD(%) DERRAME correspondem ao cálculo destes parâmetros para as amostras AET15, AET16 e AET17, triplicata do derrame. As linhas Média SUSPEITOS, desvio-padrão SUSPEITOS e RSD(%) SUSPEITOS correspondem ao cálculo desses parâmetros para as amostras AET01 a AET14.

2) Para informação detalhada sobre cada razão estabelecida, ver tabela 4.6.

Tabela 8.1 (continuação) – Razões de Diagnóstico calculadas para a fração de saturados, metais e razão isotópica nas amostras em análise

AMOSTRA	TS/H30	TM/H30	GAM/ H31R	H29/ H30	H35/ H34(S)	H35/ H30	H31R/ H30	H31S/ (S+R)	H32S/ (S+R)	H31/ H31-H35 (S+R)	H32/ H31-H35 (S+R)	H33/ H31-H35 (S+R)	H34/ H31-H35 (S+R)	H35/ H31-H35 (S+R)	Est/ Hop
AET01	0,118	0,201	0,641	0,698	1,057	0,290	0,279	0,592	0,567	0,323	0,234	0,179	0,127	0,137	0,102
AET02	0,121	0,167	0,244	0,582	1,046	0,495	0,446	0,564	0,577	0,304	0,231	0,184	0,133	0,147	0,195
AET03	0,137	0,203	0,338	0,889	1,137	0,396	0,459	0,187	0,574	0,216	0,286	0,209	0,138	0,151	0,113
AET04	0,121	0,236	0,615	0,794	1,128	0,417	0,394	0,566	0,569	0,317	0,234	0,175	0,129	0,146	0,141
AET05	0,114	0,334	0,258	0,702	0,907	0,477	0,385	0,577	0,587	0,291	0,221	0,184	0,151	0,153	0,189
AET06	0,143	0,407	0,319	0,844	1,046	0,473	0,409	0,566	0,594	0,310	0,222	0,176	0,137	0,155	0,213
AET07	0,114	0,192	0,322	0,858	1,098	0,797	0,567	0,562	0,543	0,274	0,225	0,186	0,147	0,169	0,115
AET08	0,104	0,182	0,360	0,773	1,139	0,837	0,534	0,551	0,558	0,264	0,210	0,182	0,158	0,186	0,092
AET09	0,075	0,081	0,168	0,607	1,392	3,155	0,681	0,556	0,585	0,149	0,146	0,185	0,212	0,307	0,048
AET10	0,114	0,323	0,536	0,667	1,084	0,536	0,380	0,569	0,582	0,271	0,230	0,189	0,145	0,165	0,193
AET11	0,151	0,249	0,221	0,898	1,071	0,429	0,404	0,599	0,597	0,331	0,225	0,173	0,130	0,141	0,177
AET12	0,113	0,200	0,228	0,694	1,035	0,538	0,421	0,592	0,573	0,292	0,227	0,183	0,147	0,152	0,175
AET13	0,178	0,273	0,333	0,752	1,083	0,457	0,382	0,584	0,563	0,303	0,226	0,182	0,138	0,151	0,269
AET14	0,117	0,135	0,168	0,675	1,292	0,932	0,474	0,586	0,575	0,253	0,201	0,192	0,149	0,206	0,137
AET15	0,083	0,316	0,283	0,716	0,968	0,353	0,444	0,575	0,605	0,363	0,221	0,173	0,119	0,123	0,297
AET16	0,084	0,310	0,278	0,748	1,091	0,390	0,450	0,588	0,586	0,366	0,219	0,172	0,112	0,131	0,283
AET17	0,077	0,279	0,279	0,715	1,092	0,699	0,460	0,603	0,581	0,296	0,206	0,182	0,138	0,179	0,238
Média DERRAME	0,081	0,302	0,280	0,726	1,050	0,481	0,451	0,589	0,591	0,342	0,215	0,176	0,123	0,144	0,272
desvio-padrão DERRAME	0,004	0,019	0,003	0,019	0,071	0,190	0,008	0,014	0,013	0,040	0,009	0,005	0,014	0,030	0,031
RSD(%) DERRAME	5,08	6,45	1,02	2,56	6,75	39,52	1,85	2,39	2,19	11,60	3,97	2,92	11,04	20,90	11,31
Média SUSPEITOS	0,123	0,227	0,339	0,745	1,108	0,731	0,444	0,547	0,575	0,278	0,223	0,184	0,146	0,169	0,154
desvio-padrão SUSPEITOS	0,024	0,085	0,154	0,101	0,116	0,721	0,098	0,105	0,014	0,048	0,029	0,009	0,021	0,044	0,058
RSD(%) SUSPEITOS	19,55	37,51	45,34	13,57	10,48	98,72	22,10	19,13	2,52	17,34	13,04	4,78	14,59	25,95	37,55
C _d	3,85	5,81	44,52	5,31	1,55	2,50	11,97	8,01	1,15	1,50	3,29	1,64	1,32	1,24	3,32

Observações:

1) As linhas Média DERRAME, desvio-padrão DERRAME e RSD(%) DERRAME correspondem ao cálculo destes parâmetros para as amostras AET15, AET16 e AET17, triplicata do derrame. As linhas Média SUSPEITOS, desvio-padrão SUSPEITOS e RSD(%) SUSPEITOS correspondem ao cálculo desses parâmetros para as amostras AET01 a AET14.

2) Para informação detalhada sobre cada razão estabelecida, ver tabela 4.6.

Tabela 8.1 (continuação) – Razões de Diagnóstico calculadas para a fração de saturados nas amostras em análise

AMOSTRA	S21/ S22	C29 20S/ (20S+20R) est	C29 bb/ (aa+bb) est	27/29 ABB218	28/29 ABB218	DIA/ REG Col	27/(27-29) ABB218	28/(27-29) ABB218	29/(27-29) ABB218	C30/(27:30) ABB218	(S21+S22)/ (C27+C28+C29)	C29BBS/ (AAR+BBS)	C30TP/DIA 259
AET01	0,694	0,748	0,277	1,465	0,604	0,572	0,477	0,197	0,326	0,016	0,207	0,434	0,741
AET02	0,530	0,396	0,491	0,674	0,578	0,663	0,299	0,257	0,444	0,057	0,040	0,420	0,219
AET03	0,622	0,378	0,516	0,527	0,431	0,293	0,269	0,220	0,511	0,028	0,047	0,422	0,501
AET04	0,577	0,421	0,439	0,812	0,604	0,300	0,336	0,250	0,414	0,027	0,073	0,364	0,512
AET05	0,552	0,431	0,506	0,849	0,637	0,585	0,341	0,256	0,402	0,043	0,085	0,450	0,210
AET06	0,592	0,444	0,530	1,087	0,902	0,364	0,364	0,302	0,335	0,027	0,136	0,473	0,559
AET07	0,573	0,378	0,521	0,603	0,297	0,491	0,317	0,156	0,526	0,032	0,043	0,426	0,344
AET08	0,581	0,376	0,510	0,559	0,507	0,461	0,271	0,245	0,484	0,007	0,036	0,423	0,381
AET09	0,556	0,358	0,509	0,457	0,431	0,442	0,242	0,228	0,529	0,017	0,012	0,427	0,518
AET10	0,578	0,421	0,446	0,975	0,681	0,582	0,367	0,256	0,376	0,036	0,147	0,384	0,268
AET11	0,540	0,437	0,546	0,777	0,495	0,570	0,342	0,218	0,440	0,031	0,060	0,492	0,232
AET12	0,513	0,408	0,537	0,725	0,560	0,543	0,317	0,245	0,438	0,006	0,034	0,459	0,226
AET13	0,623	0,483	0,468	0,894	0,649	1,042	0,352	0,255	0,393	0,047	0,095	0,437	0,172
AET14	0,534	0,384	0,528	0,643	0,578	0,670	0,289	0,260	0,450	0,038	0,035	0,460	0,318
AET15	0,545	0,452	0,563	1,200	0,922	0,263	0,384	0,295	0,320	0,027	0,111	0,527	0,633
AET16	0,544	0,398	0,580	1,249	0,908	0,267	0,396	0,288	0,317	0,025	0,114	0,513	0,646
AET17	0,518	0,447	0,547	1,275	0,885	0,317	0,403	0,280	0,317	0,028	0,122	0,522	0,666
Média DERRAME	0,535	0,432	0,563	1,241	0,905	0,282	0,394	0,288	0,318	0,027	0,115	0,521	0,648
desvio-padrão DERRAME	0,016	0,030	0,016	0,038	0,019	0,030	0,010	0,008	0,002	0,001	0,005	0,007	0,016
RSD(%) DERRAME	2,91	6,84	2,90	3,07	2,10	10,68	2,44	2,68	0,67	4,24	4,74	1,37	2,54
Média SUSPEITOS	0,576	0,433	0,487	0,789	0,568	0,541	0,327	0,239	0,434	0,029	0,075	0,434	0,371
desvio-padrão SUSPEITOS	0,047	0,097	0,069	0,263	0,141	0,188	0,057	0,034	0,065	0,015	0,055	0,033	0,170
RSD(%) SUSPEITOS	8,18	22,33	14,10	33,35	24,81	34,67	17,52	14,34	14,92	49,99	73,04	7,69	45,66
C_d	2,81	3,27	4,86	10,85	11,81	3,25	7,17	5,35	22,41	11,80	15,41	5,60	17,96

Observações:

1) As linhas Média DERRAME, desvio-padrão DERRAME e RSD(%) DERRAME correspondem ao cálculo destes parâmetros para as amostras AET15, AET16 e AET17, triplicata do derrame. As linhas Média SUSPEITOS, desvio-padrão SUSPEITOS e RSD(%) SUSPEITOS correspondem ao cálculo desses parâmetros para as amostras AET01 a AET14.

2) Para informação detalhada sobre cada razão estabelecida, ver tabela 4.6.

Tabela 8.2 – Razões de Diagnóstico calculadas para a fração de aromáticos nas amostras em análise

AMOSTRA	1/9MP	2/1MP	3/2MP	MPI	1MDBT/DBT	23MDBT/DBT	1/4 MDBT	DBT/ PHEN	PHEN/ MPH	26TAS	27TAS	28TAS	29TAS	TA (I)/ (I+II)
AET01	0,702	4,188	0,555	2,088	0,725	0,687	0,3950	0,251	0,252	0,185	0,324	0,440	0,051	0,618
AET02	0,827	3,371	0,698	1,930	0,547	0,821	0,2998	0,227	0,282	0,205	0,370	0,356	0,070	0,135
AET03	0,660	3,376	0,590	1,695	0,732	0,193	0,3848	0,186	0,283	0,089	0,349	0,489	0,072	0,210
AET04	0,723	4,095	0,695	1,795	0,813	0,923	0,3695	0,186	0,367	0,195	0,364	0,415	0,027	0,129
AET05	0,702	4,240	0,691	1,862	0,557	0,808	0,3474	0,187	0,349	0,189	0,332	0,387	0,092	0,156
AET06	0,636	4,355	0,711	2,116	0,831	0,624	0,4070	0,190	0,270	0,184	0,420	0,348	0,048	0,197
AET07	0,717	1,617	0,858	1,117	1,281	1,230	0,3505	0,297	0,304	0,155	0,318	0,454	0,073	0,264
AET08	0,680	1,328	0,861	0,908	1,918	1,347	0,3713	0,312	0,326	0,147	0,299	0,477	0,077	0,255
AET09	0,714	1,741	0,801	1,145	0,906	0,792	0,3671	0,340	0,309	0,193	0,383	0,374	0,050	0,265
AET10	0,829	4,108	0,601	1,992	0,568	0,606	0,3667	0,214	0,313	0,297	0,407	0,240	0,056	0,262
AET11	1,026	1,467	1,015	1,322	0,403	0,856	0,2938	0,516	0,280	0,227	0,356	0,354	0,062	0,429
AET12	0,917	2,039	0,765	1,250	0,332	0,632	0,2909	0,427	0,391	0,222	0,356	0,344	0,078	0,344
AET13	1,031	2,041	0,692	1,247	0,245	0,604	0,2330	0,260	0,402	0,227	0,354	0,347	0,072	0,543
AET14	0,886	1,506	0,810	0,952	0,424	0,548	0,3378	0,240	0,446	0,150	0,384	0,359	0,106	0,149
AET15	0,896	2,081	0,769	1,389	0,595	0,738	0,4013	0,375	0,321	0,273	0,433	0,247	0,048	0,292
AET16	0,784	2,299	0,803	1,478	0,587	0,812	0,4059	0,375	0,301	0,246	0,466	0,265	0,023	0,278
AET17	0,826	2,315	0,761	1,443	0,600	0,821	0,3842	0,342	0,322	0,257	0,466	0,254	0,022	0,281
Média DERRAME	0,835	2,231	0,777	1,437	0,594	0,790	0,397	0,364	0,315	0,258	0,455	0,255	0,031	0,284
desvio-padrão DERRAME	0,056	0,131	0,022	0,045	0,006	0,046	0,011	0,019	0,012	0,013	0,019	0,009	0,014	0,007
RSD(%) DERRAME	6,76	5,86	2,85	3,10	1,07	5,81	2,88	5,26	3,79	5,18	4,23	3,53	46,25	2,53
Média SUSPEITOS	0,789	2,819	0,739	1,530	0,734	0,762	0,344	0,274	0,327	0,190	0,358	0,385	0,067	0,283
desvio-padrão SUSPEITOS	0,132	1,233	0,124	0,436	0,434	0,286	0,048	0,098	0,057	0,048	0,034	0,066	0,020	0,152
RSD(%) SUSPEITOS	16,70	43,72	16,77	28,53	59,08	37,51	14,06	35,93	17,39	25,450	9,38	17,08	29,87	53,66
C_d	2,47	7,47	5,89	9,19	55,19	6,46	4,88	6,83	4,59	4,91	2,22	4,85	0,65	21,21

Observações:

1) As linhas Média DERRAME, desvio-padrão DERRAME e RSD(%) DERRAME correspondem ao cálculo destes parâmetros para as amostras AET15, AET16 e AET17, triplicata do derrame; As linhas Média SUSPEITOS, desvio-padrão SUSPEITOS e RSD(%) SUSPEITOS correspondem ao cálculo desses parâmetros para as amostras AET01 a AET14.

2) Para informação detalhada sobre cada razão estabelecida, ver tabela 4.7.

Tabela 8.2 (continuação) – Razões de Diagnóstico calculadas para a fração de aromáticos nas amostras em análise

AMOSTRA	TA20	TA21	20/21 TA	C26STA/ C20TA	C27RTA/ C21TA	C26STA/C28STA	C27RTA/C28RTA	C4/(C3+C4) MSTER TA	3/4 Me TA	dino TA/4aMe	All dino TA
AET01	0,646	0,557	0,516	0,313	0,585	0,430	0,736	0,929	0,358	0,900	0,634
AET02	0,232	0,291	0,433	1,828	2,527	0,503	1,039	0,851	0,772	0,884	0,454
AET03	0,429	0,209	0,670	0,339	2,694	0,166	0,713	0,863	0,650	0,834	0,496
AET04	0,343	0,155	0,714	1,025	4,776	0,385	0,878	0,894	0,379	0,896	0,643
AET05	0,291	0,296	0,456	1,385	2,038	0,432	0,859	0,845	0,743	0,881	0,457
AET06	0,367	0,430	0,481	0,472	1,999	0,465	1,205	0,872	0,611	0,877	0,520
AET07	0,484	0,310	0,594	0,518	1,558	0,293	0,701	0,872	0,952	0,747	0,340
AET08	0,496	0,318	0,570	0,499	1,345	0,257	0,627	0,890	0,850	0,813	0,428
AET09	0,450	0,413	0,544	0,616	1,459	0,352	1,026	0,849	0,849	0,798	0,360
AET10	0,372	0,480	0,521	1,235	1,836	0,666	1,694	0,801	0,473	0,866	0,550
AET11	0,552	0,536	0,518	0,516	0,871	0,538	1,006	0,847	0,915	0,822	0,333
AET12	0,518	0,468	0,558	0,580	1,178	0,473	1,036	0,831	0,891	0,862	0,422
AET13	0,607	0,575	0,538	0,415	0,753	0,570	1,018	0,831	0,750	0,883	0,475
AET14	0,289	0,254	0,561	0,962	3,146	0,375	1,071	0,841	0,687	0,850	0,447
AET15	0,402	0,549	0,492	0,936	1,439	0,930	1,753	0,880	0,645	0,910	0,510
AET16	0,374	0,535	0,477	0,882	1,528	0,792	1,760	0,865	0,598	0,909	0,518
AET17	0,377	0,539	0,486	0,913	1,567	0,901	1,832	0,860	0,604	0,911	0,535
Média DERRAME	0,384	0,541	0,485	0,910	1,511	0,874	1,782	0,868	0,616	0,910	0,521
desvio-padrão DERRAME	0,015	0,007	0,007	0,027	0,066	0,073	0,044	0,011	0,025	0,001	0,012
RSD(%) DERRAME	4,03	1,33	1,51	2,96	4,34	8,36	2,46	1,22	4,11	0,08	2,38
Média SUSPEITOS	0,434	0,378	0,548	0,764	1,912	0,422	0,972	0,858	0,706	0,851	0,469
desvio-padrão SUSPEITOS	0,124	0,134	0,075	0,455	1,114	0,131	0,268	0,032	0,193	0,043	0,096
RSD(%) SUSPEITOS	28,67	35,49	13,76	59,47	58,25	31,08	27,62	3,71	27,30	5,11	20,46
C _d	7,11	26,69	9,13	20,12	13,42	3,72	11,21	3,03	6,64	64,18	8,59

Observações:

1) As linhas Média DERRAME, desvio-padrão DERRAME e RSD(%) DERRAME correspondem ao cálculo destes parâmetros para as amostras AET15, AET16 e AET17, triplicata do derrame; As linhas Média SUSPEITOS, desvio-padrão SUSPEITOS e RSD(%) SUSPEITOS correspondem ao cálculo desses parâmetros para as amostras AET01 a AET14.

2) Para informação detalhada sobre cada razão estabelecida, ver tabela 4.7.

B – Matrizes de distância calculadas da Análise Hierárquica de Agrupamentos para as amostras em análise

Tabela 8.3 – Matriz de distâncias para as amostras em análise

CLUSTER ANALYSIS																	
Data file - C:\Documents and Settings\Márcio\Desktop\Dissertação\CÁLCULO DERRAME MARANHÃO.mvs																	
Analysis begun: sábado, 24 de fevereiro de 2007 17:15:30																	
Analysing 84 variables x 17 cases			Nearest neighbour			Euclidean											
Distance matrix																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET01	0																
AET02	4,208	0															
AET03	3,293	2,663	0														
AET04	1,994	2,742	2,289	0													
AET05	4,211	1,079	2,916	2,752	0												
AET06	2,467	2,427	2,610	1,484	2,266	0											
AET07	5,134	3,834	2,85	4,286	4,441	4,563	0										
AET08	5,678	4,329	3,465	4,817	4,912	5,083	1,011	0									
AET09	5,198	3,799	3,952	4,259	4,376	4,555	3,850	4,195	0								
AET10	3,52	1,482	2,643	2,179	1,410	1,639	4,325	4,843	4,230	0							
AET11	4,998	2,33	3,053	3,875	3,112	3,831	2,742	3,202	3,456	3,167	0						
AET12	5,119	1,763	3,207	3,813	2,483	3,653	3,434	3,862	3,491	2,751	1,129	0					
AET13	4,98	1,939	3,162	3,839	2,602	3,602	3,362	3,796	3,779	2,718	1,232	1,004	0				
AET14	7,607	3,941	5,816	6,214	4,261	5,931	5,874	6,059	5,104	4,862	3,739	3,019	3,344	0			
AET15	3,419	3,060	3,466	2,823	3,576	2,661	4,26	4,706	4,072	2,900	2,978	3,157	3,135	5,446	0		
AET16	3,287	2,975	3,402	2,647	3,444	2,434	4,299	4,754	4,091	2,749	3,054	3,191	3,174	5,467	0,392	0	
AET17	3,295	2,991	3,453	2,691	3,466	2,479	4,318	4,773	3,884	2,744	3,100	3,218	3,201	5,464	0,511	0,441	0
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET15	55,05	59,77	54,44	62,89	52,99	65,02	44,00	38,14	46,47	61,88	60,85	58,50	58,79	28,41	100,00	94,85	93,28
AET16	56,79	60,89	55,28	65,20	54,73	68,00	43,49	37,50	46,22	63,86	59,85	58,05	58,28	28,13	94,85	100,00	94,20
AET17	56,68	60,68	54,61	64,62	54,44	67,41	43,24	37,26	48,94	63,93	59,25	57,70	57,92	28,17	93,28	94,20	100,00
MÉDIA	56,18	60,45	54,77	64,24	54,05	66,81	43,57	37,63	47,21	63,22	59,98	58,08	58,33	28,24	96,04	96,35	95,83

Observações:

- 1) A linha MÉDIA indica a PORCENTAGEM de similaridade entre o resultado médio para o conjunto de amostras em triplicata e cada uma das fontes suspeitas analisadas.
- 2) Para determinar a PORCENTAGEM de similaridade com outras amostras entre si, ver equação 3.2.

Tabela 8.4 – Matriz de distâncias para as amostras em análise com as razões de diagnóstico que apresentaram $C_d > 5$

CLUSTER ANALYSIS																	
Data file - C:\Documents and Settings\Márcio\Desktop\Dissertação\CÁLCULO DERRAME MARANHÃO.mvs																	
Analysis begun: sábado, 24 de fevereiro de 2007 17:19:17																	
Analysing 56 variables x 17 cases Nearest neighbour Euclidean																	
28 variables and 0 cases have been dropped from original data																	
Distance matrix																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET01	0																
AET02	4,162	0															
AET03	3,221	2,546	0														
AET04	1,925	2,693	2,25	0													
AET05	4,177	1,036	2,841	2,719	0												
AET06	2,401	2,351	2,569	1,445	2,216	0											
AET07	5,083	3,791	2,802	4,260	4,414	4,538	0										
AET08	5,624	4,273	3,427	4,788	4,875	5,056	1,001	0									
AET09	4,276	2,650	2,746	3,223	3,408	3,617	2,999	3,451	0								
AET10	3,463	1,448	2,506	2,117	1,350	1,548	4,280	4,788	3,264	0							
AET11	4,961	2,296	2,966	3,844	3,080	3,796	2,676	3,126	2,016	3,144	0						
AET12	5,080	1,741	3,130	3,790	2,466	3,616	3,400	3,816	2,242	2,732	1,098	0					
AET13	4,919	1,857	2,986	3,740	2,513	3,498	3,255	3,681	2,474	2,650	1,110	0,807	0				
AET14	7,550	3,899	5,743	6,170	4,209	5,872	5,851	6,031	4,577	4,821	3,673	2,972	3,249	0			
AET15	3,306	2,949	3,321	2,726	3,488	2,586	4,150	4,593	2,776	2,833	2,913	3,075	2,983	5,330	0		
AET16	3,186	2,873	3,300	2,577	3,366	2,389	4,220	4,673	2,882	2,686	2,998	3,121	3,030	5,369	0,287	0	
AET17	3,170	2,891	3,313	2,595	3,383	2,406	4,248	4,700	2,880	2,692	3,036	3,152	3,060	5,393	0,316	0,217	0
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET15	56,21	60,94	56,01	63,89	53,80	65,75	45,03	39,17	63,23	62,48	61,42	59,27	60,49	29,40	100,00	96,20	95,81
AET16	57,80	61,95	56,29	65,87	55,42	68,36	44,11	38,11	61,83	64,42	60,29	58,66	59,87	28,89	96,20	100,00	97,13
AET17	58,01	61,71	56,12	65,63	55,19	68,13	43,74	37,75	61,85	64,34	59,79	58,25	59,47	28,57	95,81	97,13	100,00
MÉDIA	57,34	61,53	56,14	65,13	54,80	67,41	44,29	38,34	62,30	63,75	60,50	58,73	59,94	28,95	97,34	97,78	97,65

Observações:

- 1) A linha MÉDIA indica a PORCENTAGEM de similaridade entre o resultado médio para o conjunto de amostras em triplicata e cada uma das fontes suspeitas analisadas.
- 2) Para determinar a PORCENTAGEM de similaridade com outras amostras entre si, ver equação 3.2.

Tabela 8.5 – Matriz de distâncias para as amostras em análise com as razões de diagnóstico que apresentaram $C_d > 10$

CLUSTER ANALYSIS																	
Data file - C:\Documents and Settings\Márcio\Desktop\Dissertação\CÁLCULO DERRAME MARANHÃO.mvs																	
Analysis begun: sábado, 24 de fevereiro de 2007 17:34:25																	
Analysing 34 variables x 17 cases Nearest neighbour Euclidean																	
50 variables and 0 cases have been dropped from original data																	
Distance matrix																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET01	0																
AET02	3,940	0															
AET03	2,394	2,137	0														
AET04	1,814	2,453	1,177	0													
AET05	4,045	0,458	2,35	2,602	0												
AET06	2,279	1,978	1,673	1,236	2,109	0											
AET07	2,917	2,256	1,178	1,854	2,539	2,038	0										
AET08	3,265	2,521	1,753	2,217	2,762	2,344	0,821	0									
AET09	3,237	1,794	1,326	1,913	2,025	2,102	1,513	1,831	0								
AET10	3,350	1,133	2,026	1,985	1,273	1,402	2,329	2,633	1,876	0							
AET11	3,733	0,604	1,949	2,381	0,819	1,943	2,034	2,372	1,606	1,156	0						
AET12	4,366	0,703	2,559	2,956	0,731	2,472	2,611	2,862	2,093	1,487	0,704	0					
AET13	4,117	0,790	2,500	2,819	0,763	2,225	2,637	2,915	2,202	1,308	0,734	0,649	0				
AET14	6,910	3,247	5,194	5,490	3,015	4,956	5,261	5,327	4,534	3,884	3,496	2,851	3,070	0			
AET15	2,371	2,381	2,210	1,647	2,525	0,769	2,554	2,870	2,540	1,607	2,334	2,814	2,571	5,202	0		
AET16	2,410	2,407	2,274	1,689	2,545	0,815	2,604	2,914	2,598	1,630	2,365	2,832	2,591	5,200	0,117	0	
AET17	2,395	2,425	2,268	1,721	2,567	0,850	2,604	2,921	2,585	1,637	2,379	2,854	2,611	5,220	0,146	0,182	0
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET15	65,69	65,54	68,02	76,16	63,46	88,87	63,04	58,47	63,24	76,74	66,22	59,28	62,79	24,72	100,00	98,31	97,89
AET16	65,12	65,17	67,09	75,56	63,17	88,21	62,32	57,83	62,40	76,41	65,77	59,02	62,50	24,75	98,31	100,00	97,37
AET17	65,34	64,91	67,18	75,09	62,85	87,70	62,32	57,73	62,59	76,31	65,57	58,70	62,21	24,46	97,89	97,37	100,00
MÉDIA	65,38	65,21	67,43	75,61	63,16	88,26	62,56	58,01	62,74	76,49	65,86	59,00	62,50	24,64	98,73	98,56	98,42

Observações:

- 1) A linha MÉDIA indica a PORCENTAGEM de similaridade entre o resultado médio para o conjunto de amostras em triplicata e cada uma das fontes suspeitas analisadas.
- 2) Para determinar a PORCENTAGEM de similaridade com outras amostras entre si, ver equação 3.2.

Tabela 8.6 – Matriz de distâncias para as amostras em análise com as razões de diagnóstico que apresentaram $C_d > 20$

CLUSTER ANALYSIS																	
Data file - C:\Documents and Settings\Márcio\Desktop\Dissertação\CÁLCULO DERRAME MARANHÃO.mvs																	
Analysis begun: sábado, 25 de fevereiro de 2007 00:14:15																	
Analysing 21 variables x 17 cases Nearest neighbour Euclidean																	
63 variables and 0 cases have been dropped from original data																	
Distance matrix																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET01	0																
AET02	3,700	0															
AET03	1,934	2,051	0														
AET04	1,569	2,287	0,636	0													
AET05	3,878	0,333	2,259	2,478	0												
AET06	2,123	1,713	1,106	1,085	1,909	0											
AET07	2,231	1,914	0,787	1,062	2,189	1,083	0										
AET08	2,337	1,770	0,943	1,083	2,046	1,027	0,367	0									
AET09	2,742	1,600	1,170	1,419	1,757	1,551	1,366	1,334	0								
AET10	3,085	0,73	1,549	1,717	0,862	1,189	1,545	1,423	1,307	0							
AET11	3,471	0,385	1,836	2,104	0,586	1,532	1,694	1,578	1,398	0,580	0						
AET12	4,118	0,545	2,463	2,733	0,425	2,155	2,331	2,212	1,931	1,106	0,683	0					
AET13	3,910	0,527	2,341	2,575	0,475	1,907	2,235	2,110	1,925	0,893	0,660	0,542	0				
AET14	6,763	3,239	5,158	5,395	2,986	4,836	5,104	4,979	4,457	3,772	3,464	2,816	3,015	0			
AET15	2,035	1,929	1,343	1,224	2,114	0,386	1,259	1,189	1,767	1,434	1,741	2,349	2,115	4,997	0		
AET16	2,072	1,910	1,366	1,256	2,094	0,392	1,266	1,194	1,782	1,425	1,725	2,328	2,094	4,972	0,052	0	
AET17	2,039	1,946	1,371	1,244	2,129	0,417	1,289	1,22	1,791	1,455	1,761	2,365	2,131	5,003	0,056	0,074	0
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET15	69,91	71,48	80,14	81,90	68,74	94,29	81,38	82,42	73,87	78,80	74,26	65,27	68,73	26,11	100,00	99,23	99,17
AET16	69,36	71,76	79,80	81,43	69,04	94,20	81,28	82,35	73,65	78,93	74,49	65,58	69,04	26,48	99,23	100,00	98,91
AET17	69,85	71,23	79,73	81,61	68,52	93,83	80,94	81,96	73,52	78,49	73,96	65,03	68,49	26,02	99,17	98,91	100,00
MÉDIA	69,71	71,49	79,89	81,65	68,77	94,11	81,20	82,24	73,68	78,74	74,24	65,29	68,75	26,21	99,47	99,38	99,36

Observações:

- 1) A linha MÉDIA indica a PORCENTAGEM de similaridade entre o resultado médio para o conjunto de amostras em triplicata e cada uma das fontes suspeitas analisadas.
- 2) Para determinar a PORCENTAGEM de similaridade com outras amostras entre si, ver equação 3.2.

Tabela 8.7 – Matriz de distâncias para as amostras em análise com as razões de diagnóstico conservadas

CLUSTER ANALYSIS																	
Data file - C:\Documents and Settings\Márcio\Desktop\Dissertação\CÁLCULO DERRAME MARANHÃO.mvs																	
Analysis begun: quinta-feira, 01 de março de 2007 06:01:03																	
Analysing 59 variables x 17 cases Nearest neighbour Euclidean																	
25 variables and 0 cases have been dropped from original data																	
Distance matrix																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET01	0																
AET02	4,014	0															
AET03	3,033	2,477	0														
AET04	1,794	2,553	1,979	0													
AET05	4,121	0,576	2,660	2,683	0												
AET06	2,312	2,132	2,211	1,222	2,164	0											
AET07	4,170	3,138	1,748	3,293	3,367	3,333	0										
AET08	4,488	3,302	2,065	3,585	3,515	3,582	0,664	0									
AET09	4,405	3,293	3,447	3,413	3,479	3,562	3,783	3,976	0								
AET10	3,315	0,953	2,135	1,873	0,958	1,451	3,022	3,221	3,248	0							
AET11	3,987	0,942	1,989	2,577	1,028	2,187	2,466	2,637	3,361	1,170	0						
AET12	4,475	0,731	2,705	3,005	0,749	2,569	3,165	3,297	3,409	1,362	0,873	0					
AET13	4,330	0,959	2,600	2,997	0,949	2,452	3,004	3,124	3,653	1,284	0,914	0,925	0				
AET14	6,957	3,303	5,400	5,535	3,103	5,027	5,735	5,779	5,049	3,877	3,639	2,913	3,210	0			
AET15	2,224	2,542	2,777	1,447	2,560	0,732	3,895	4,134	3,900	1,931	2,721	2,993	2,958	5,295	0		
AET16	2,273	2,580	2,826	1,494	2,596	0,767	3,926	4,162	3,908	1,961	2,748	3,017	2,978	5,289	0,200	0	
AET17	2,237	2,564	2,833	1,509	2,588	0,808	3,911	4,150	3,659	1,951	2,76	3,015	2,982	5,267	0,421	0,396	0
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET15	68,03	63,46	60,08	79,20	63,20	89,48	44,01	40,58	43,94	72,24	60,89	56,98	57,48	23,89	100,00	98,16	97,74
AET16	67,33	62,92	59,38	78,53	62,69	88,98	43,57	40,18	43,83	71,81	60,50	56,63	57,19	23,98	98,16	100,00	97,22
AET17	67,85	63,15	59,28	78,31	62,80	88,39	43,78	40,35	47,41	71,96	60,33	56,66	57,14	24,29	97,74	97,22	100,00
MÉDIA	67,74	63,17	59,58	78,68	62,90	88,95	43,79	40,37	45,06	72,00	60,57	56,76	57,27	24,05	98,63	98,46	98,32

Observações:

- 1) A linha MÉDIA indica a PORCENTAGEM de similaridade entre o resultado médio para o conjunto de amostras em triplicata e cada uma das fontes suspeitas analisadas.
- 2) Para determinar a PORCENTAGEM de similaridade com outras amostras entre si, ver equação 3.2.

Tabela 8.8 – Matriz de distâncias para as amostras em análise com as razões de diagnóstico conservadas ($C_d > 10$)

CLUSTER ANALYSIS																	
Data file - C:\Documents and Settings\Márcio\Desktop\Dissertação\CÁLCULO DERRAME MARANHÃO.mvs																	
Analysis begun: quinta-feira, 01 de março de 2007 04:54:03																	
Analysing 27 variables x 17 cases Nearest neighbour Euclidean																	
57 variables and 0 cases have been dropped from original data																	
Distance matrix																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET01	0																
AET02	3,885	0															
AET03	2,332	2,098	0														
AET04	1,691	2,429	1,156	0													
AET05	4,005	0,417	2,335	2,585	0												
AET06	2,190	1,941	1,574	1,150	2,054	0											
AET07	2,826	2,095	1,032	1,766	2,422	1,910	0										
AET08	3,004	2,066	1,282	1,890	2,388	1,983	0,508	0									
AET09	3,193	1,746	1,256	1,880	1,979	2,091	1,422	1,465	0								
AET10	3,179	0,887	1,730	1,750	0,922	1,284	1,960	1,970	1,713	0							
AET11	3,703	0,439	1,856	2,289	0,699	1,872	1,783	1,760	1,511	0,887	0						
AET12	4,327	0,611	2,488	2,887	0,620	2,413	2,398	2,337	2,009	1,304	0,690	0					
AET13	4,077	0,535	2,380	2,694	0,479	2,113	2,367	2,319	2,074	1,022	0,704	0,601	0				
AET14	6,872	3,244	5,171	5,471	3,004	4,934	5,174	5,090	4,504	3,821	3,473	2,834	3,021	0			
AET15	2,102	2,247	1,899	1,299	2,336	0,458	2,193	2,256	2,404	1,603	2,193	2,703	2,422	5,142	0		
AET16	2,139	2,275	1,972	1,353	2,358	0,525	2,247	2,306	2,462	1,627	2,223	2,721	2,440	5,140	0,115	0	
AET17	2,087	2,269	1,924	1,343	2,352	0,502	2,214	2,284	2,427	1,629	2,211	2,722	2,437	5,150	0,122	0,167	0
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
PORCENTAGEM DE SIMILARIDADE																	
	AET01	AET02	AET03	AET04	AET05	AET06	AET07	AET08	AET09	AET10	AET11	AET12	AET13	AET14	AET15	AET16	AET17
AET15	69,41	67,30	72,37	81,10	66,01	93,34	68,09	67,17	65,02	76,67	68,09	60,67	64,76	25,17	100,00	98,33	98,22
AET16	68,87	66,89	71,30	80,31	65,69	92,36	67,30	66,44	64,17	76,32	67,65	60,40	64,49	25,20	98,33	100,00	97,57
AET17	69,63	66,98	72,00	80,46	65,77	92,69	67,78	66,76	64,68	76,30	67,83	60,39	64,54	25,06	98,22	97,57	100,00
MÉDIA	69,31	67,06	71,89	80,62	65,82	92,80	67,72	66,79	64,62	76,43	67,86	60,49	64,60	25,15	98,85	98,63	98,60

Observações:

- 1) A linha MÉDIA indica a PORCENTAGEM de similaridade entre o resultado médio para o conjunto de amostras em triplicata e cada uma das fontes suspeitas analisadas.
- 2) Para determinar a PORCENTAGEM de similaridade com outras amostras entre si, ver equação 3.2.