

# PANORAMA ATUAL DA IDENTIFICAÇÃO DE FONTES EM DERRAMES DE ÓLEO EM ÁGUAS JURISDICIONAIS BRASILEIRAS

Lobão, M. M.<sup>1</sup>; Massone, C. G.<sup>1,2</sup>; Thomazelli, F. F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM). Rua Kioto, nº 253 – Praia dos Anjos – Arraial do Cabo – RJ, Brasil. [marciolobao@ieapm.mar.mil.br](mailto:marciolobao@ieapm.mar.mil.br)

<sup>2</sup> Departamento de Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente, 225. Rio de Janeiro, Brasil 22453-900. [cgmassone@gmail.com](mailto:cgmassone@gmail.com)

## RESUMO

Em atendimento ao disposto na Lei Federal nº9966/2000 a Marinha do Brasil implantou no Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM) a estrutura analítica necessária para realizar análises químicas visando apurar responsabilidades sobre incidentes de poluição por óleo em águas sob jurisdição nacional. Protocolos reconhecidos internacionalmente foram implementados e adotadas melhorias no processo analítico. O protocolo de análise envolve a comparação das amostras do produto derramado e de fontes consideradas suspeitas pelas técnicas de CG-DIC e CG-EM, onde a análise por CG-EM abrange o monitoramento de diversos íons característicos das famílias de biomarcadores de petróleo e utilização de razões de diagnóstico. Tais razões são avaliadas com base no cálculo do desvio-padrão relativo das mesmas a partir de análises em triplicata de cada amostra obtida e determinada quais razões são mais efetivas para a análise comparativa. O tratamento dos dados é realizado por meio da Análise de Componentes Principais e Análise Hierárquica de Agrupamentos. A Análise de Componentes Principais, após seleção das razões diagnóstico, tem se mostrado a ferramenta estatística de escolha para interpretação dos dados. A estrutura implementada e a metodologia estabelecida dão embasamento técnico adequado para elaboração de boletins técnicos, que servem de subsídio ao processo investigativo conduzido pelos órgãos que compõem a estrutura de fiscalização mantida pela Marinha do Brasil para atender aos dispositivos legais vigentes.

**Palavras chave:** poluição, biomarcadores de petróleo, espectrometria de massas

## INTRODUÇÃO

Incidentes de poluição por óleo ocorrem a todo momento em águas nacionais e são, em geral, de pequenas proporções e com fontes conhecidas. Mas, eventualmente, as mesmas podem não ser prontamente identificáveis. No Brasil, a Lei Federal nº 9966/2000, que 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, estabelece, em seu Artigo 27, que à Autoridade Marítima compete, dentre outras atribuições, “levantar dados e informações e apurar responsabilidades sobre os incidentes com navios, plataformas e suas instalações de apoio que tenham provocado danos ambientais”.

O sistema implementado pela Marinha do Brasil estabeleceu que compete ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM) realizar análises químicas visando à identificação de fontes suspeitas em incidentes de poluição por óleo. Este trabalho tem por objetivo apresentar o projeto desenvolvido no IEAPM para investigar tais incidentes, discutindo dados e conclusões decorrentes de alguns episódios recentemente observados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Nos incidentes de poluição por óleo em que a fonte não é prontamente identificada, a estrutura de fiscalização localizada na área de jurisdição do incidente efetua a coleta de amostras do produto e das fontes consideradas suspeitas. Tais amostras são encaminhadas ao IEAPM onde são analisadas utilizando metodologias baseadas em normas técnicas estabelecidas pela American Society of Testing and Materials (ASTM) e em protocolos de triagem e análise reconhecidos internacionalmente (FAKSNESS, *et al.*, 2002; STOUT, *et al.*, 2001; DALING *et al.*, 2002). Resume-se em: (1) extração/cleanup das amostras; (2) primeira triagem por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC) que visa excluir do processo aquelas amostras de fontes suspeitas cujas características químicas obviamente não combinam com o

produto derramado, com base nos perfis de alcanos lineares, isoprenóides e UCM; (3) purificação do extrato (fracionamento) e; (4) análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) para identificação e interpretação dos biomarcadores de petróleo (Figura 1).

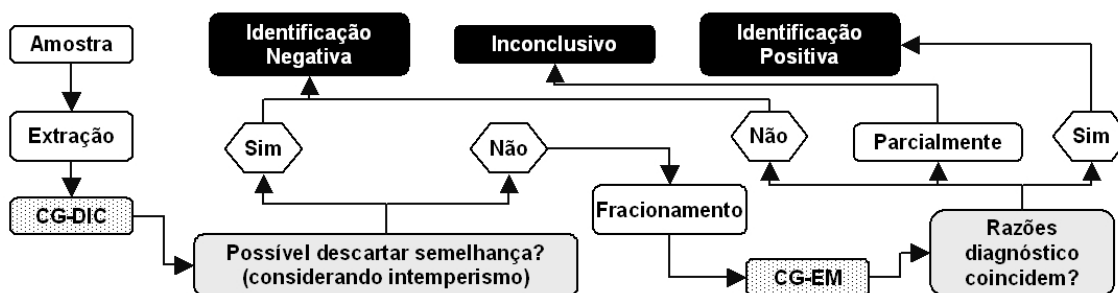


Figura 1 - Protocolo para identificação de derrames de óleo (adaptado de DALING *et al.*, 2002)

O protocolo básico de análise abrange o monitoramento de diversos íons característicos das famílias de biomarcadores de petróleo, visando comparar os seus cromatogramas de massas e as razões de diagnóstico obtidas dos picos identificados (concentração relativa). Tais razões são avaliadas com base no cálculo do desvio-padrão relativo das mesmas a partir de análises em triplicata de cada amostra obtida, conforme proposto STOUT *et al.* (2001) e CHRISTENSEN *et al.* (2004), utilizado com sucesso por LOBÃO *et al.* (2010), permitindo identificar as razões não afetadas pela heterogeneidade da amostra e precisão analítica. É calculado o desvio-padrão relativo da razão entre as amostras e entre as fontes suspeitas para determinar quais razões são mais efetivas para a análise comparativa. O tratamento dos dados é realizado por meio da Análise de Componentes Principais e Análise Hierárquica de Agrupamento.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dependendo das características do produto derramado, a diferenciação entre o derrame e as fontes suspeitas pode ser obtida por comparação visual dos perfis de biomarcadores de petróleo obtidos por CG-EM (Fig. 2). Diferenças tão evidentes no mesmo lote de amostras não é algo raro mas não descarta a necessidade da análise dos dados para avaliação e emissão do parecer.

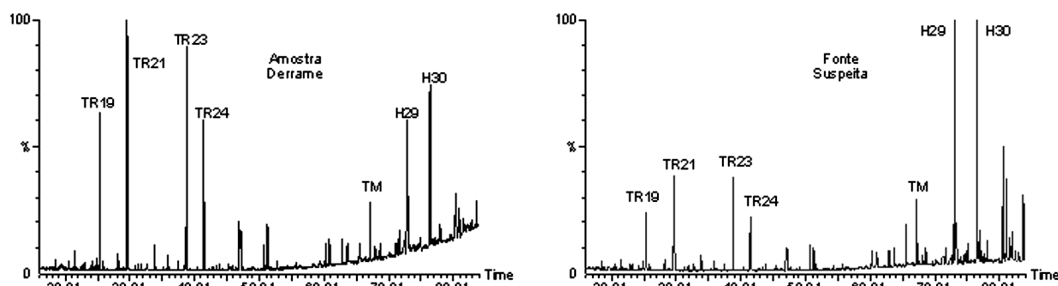


Figura 2 – Resultado do monitoramento seletivo  $m/z$  191 para um mesmo lote de amostras.

Apesar da eficiência das famílias clássicas de biomarcadores na diferenciação de fontes outros recursos podem ser necessários dependendo do tipo de produto derramado e de seu grau de deterioração, como a avaliação de diamantóides que tem sido indicada como potencialmente útil (WANG *et al.*, 2006). Nos casos até agora analisados pelo IEAPM, em incidentes envolvendo óleos leves, quando utilizado, o monitoramento seletivo de íons característicos de diamantóides mostrou-se satisfatório, sendo um suporte extra à diferenciação pelas demais famílias de biomarcadores de petróleo.

A utilização da análise de componentes principais e da análise hierárquica de agrupamento tem apresentado poucas diferenças nas amostras analisadas, acarretando na maioria das vezes em conclusões similares. Entretanto a primeira mostrou ter maior capacidade em lotes com maior grau de similaridade, permitindo uma avaliação mais criteriosa do mesmo. Desta forma a análise de componentes principais tende a tornar-se a ferramenta padrão para avaliação de incidentes.

Mesmo com os esforços analíticos empregados nem sempre é possível indicar a fonte causadora do dano ambiental (Fig. 3). A estatística atual dos casos analisados pelo IEAPM

indica um percentual de cerca de 40% de incidentes nos quais as análises realizadas conseguem identificar a fonte poluente. No restante dos casos, a fonte acaba não sendo localizada. Tal patamar expõe as inúmeras dificuldades inerentes ao tipo de trabalho realizado, decorrentes tanto de limitações na capacidade de fiscalização (como dificuldades na avaliação de possíveis suspeitos e coleta de amostras, por exemplo) quanto da possibilidade de incidentes ocorridos em alto-mar, derivarem por dias até serem localizados, ocasião em que a sua fonte pode estar muito distante e o produto bastante degradado. Sobretudo nos casos de embarcações que trafegam em águas internacionais sem aportarem no Brasil, há enormes dificuldades em obter amostras para comparação. Dependendo do local em que se dá o incidente, todas as embarcações suspeitas podem também abastecer-se de combustíveis num mesmo posto, caso típico de incidentes ocorridos em algumas regiões ribeirinhas em que todo o combustível provém de uma única fonte. Nesses casos, a evidência obtida por meio da Química Analítica é inútil.

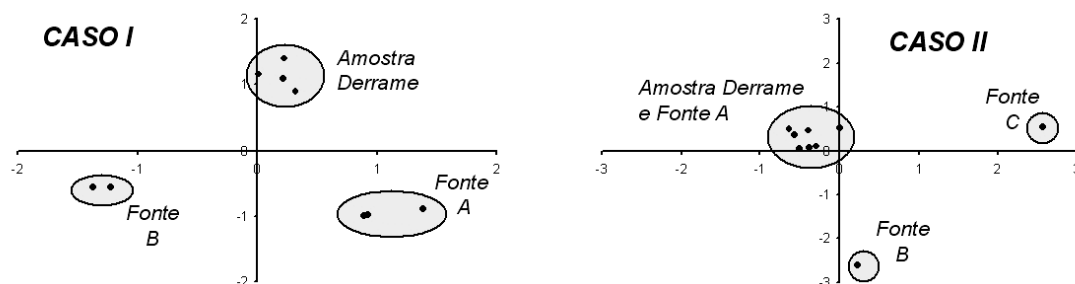


Figura 3 – Gráfico do resultado da Análise de Componentes principais em dois lotes diferentes.

## CONCLUSÕES

A metodologia necessária para atender a Lei Federal nº 9966/2000 já se encontra implementada, embora alterações esporádicas sejam pertinentes dadas às particularidades de cada incidente. Apesar de existir um protocolo básico de análise cada caso deve ser avaliado criteriosamente e realizadas adequações metodológicas, quando necessárias. O tratamento estatístico dos dados que se mostrou mais adequado foi, a posteriori da análise do desvio-padrão das razões diagnóstico, a Análise de Componentes Principais, entretanto a Análise Hierárquica de Agrupamento ainda deve ser usada como importante subsidio a interpretação. A análise dos incidentes ocorridos torna evidente que a manutenção de um sistema equipado e com pessoal capacitado é tarefa complexa e imprescindível para manter a sua eficiência.

Desde que a Marinha do Brasil recebeu a atribuição de identificar fontes de poluição por óleo em nossas águas, e este protocolo foi implementado no IEAPM, tem sido observada sua melhoria contínua. O Instituto passou a investir na capacitação de pessoal e na aquisição de equipamentos visando atender ao que há de mais avançado no tema. As equipes lotadas nas Capitânicas, Delegacias e Agências têm recebido treinamentos periódicos, visando a manutenção do seu aprestamento.

## REFERÊNCIAS

- ASTM D 3328-06 – Test Method for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Gas Chromatography
- ASTM D 5739-00 – Standard Practice for Oil Spill Identification by Gas Chromatography and Positive Ion Electron Impact Low Resolution Mass Spectrometry
- DAILING, P. S.; FAKSNESS, L-G. 2002. Improved and Standardized Methodology for Oil Spill Fingerprinting. **Environmental Forensics**, 3, 263-278.
- FAKSNESS, L-G.; DAILINGT, P., S. 2002. Revision of the Nordtest Methodology for Oil Spill Identification. **SINTEF Technical Report STF66**. A01028
- LOBÃO, M. M.; CARDOSO, J. N.; MELLO, M. R.; BROOKS, P. W.; LOPES, C. C.; and LOPES, R. S. C. 2010. Identification of source of a marine oil-spill using geochemical and chemometric techniques. **Marine Pollution Bulletin**, 60, 2263-2274
- STOUT, S. A.; UHLER, A. D.; McCARTHY, K. J. 2001. Strategy and Methodology for Defensibly Correlating Spilled Oil to Source Candidates. **Environmental Forensics**, 2, 87-98.
- WANG, Z.; STOUT, S. A. and FINGAS, M. 2006. Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification, **Environmental Forensics**, 7: 2, 105-146.