

IDENTIFICAÇÃO FORENSE DE DERRAMAMENTOS DE ÓLEO: UM ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DO INTEMPERISMO NA IDENTIFICAÇÃO DE FONTES

Forensic fingerprinting of oil spills: a study on the influence of weathering on source identification

Márcio Martins Lobão¹ , Tanise Klein Ramos² ,
Fernanda Freyesleben Thomazelli³ 

Resumo: As fontes dos grandes derramamentos de óleo são, geralmente, identificadas. No entanto, nem sempre é esse o caso nos incidentes de baixo impacto comumente observados. A determinação da impressão digital de um incidente de poluição por óleo fornece informações para as equipes de resposta, que avaliam a contaminação do local, e para fins legais, sendo usada como um importante mecanismo para resolver disputas relacionadas à definição de responsabilidades. Utilizando um protocolo padronizado para realização de análises forenses de derramamentos de óleo, este estudo — realizado ao longo de três meses, com amostras oleosas expostas ao intemperismo sob condições controladas — teve como objetivo avaliar se alterações na composição química de diferentes tipos de óleos e seus derivados poderiam levar à identificação incorreta da fonte ou a resultados inconclusivos. Óleos de sete diferentes especificações foram utilizados para simular, em tanques, derramamentos de óleo no mar, sendo periodicamente amostrados e analisados, para avaliação de hidrocarbonetos saturados, incluindo biomarcadores de óleo, por meio de análises cromatográficas (CG-DIC e CG-EM). Os perfis cromatográficos obtidos da triagem das amostras por CG-DIC se modificaram ao longo do tempo, indicando o avanço do intemperismo sobre as amostras expostas. Já as características dos biomarcadores de petróleo presentes nesses diferentes óleos não mudaram ao longo do experimento. Foi possível identificar, tanto com base na alta capacidade de correlação dos parâmetros geoquímicos considerados quanto

Abstract: Sources of large oil spills are usually identified. However, this is not always the case in common low-impact incidents. Fingerprinting an oil pollution incident provides information to response teams assessing site contamination. This information is also used for legal purposes as an important mechanism for settling disputes related to liability. Using a standardized protocol for forensic analysis of oil spills, this study — carried out over three months, with oily samples exposed to weathering under controlled conditions — aimed to evaluate whether changes in the chemical composition of different types of oils and their products could lead to source misidentification or inconclusive results. Seven different oils were used to simulate, in tanks, oil spills at sea. They were periodically sampled and examined to assess saturated hydrocarbons, including oil biomarkers, by chromatographic analyses (gas chromatography-flame ionization detection [GC-FID] and gas chromatography-mass spectrometry [GC-MS]). The chromatographic profiles obtained from GC-FID sample screening changed over time, indicating the increasing weathering of the exposed samples. In contrast, the petroleum biomarker characteristics present in the different oils remained the same during the experiment. We could identify, both based on the high correlation capacity of the geochemical parameters investigated and on the multivariate analysis of the established diagnostic ratios, that different oils could be associated with their original sample for at least

1. Chefe do Departamento de Oceanografia do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM) - Arraial do Cabo, RJ - Brasil. E-mail: marcio.lobao@marinha.mil.br

2. Técnica de Projeto Monitoramento da Fundação Universidade do Vale do Itajaí - Itajaí, SC - Brasil. E-mail: tanisekr@hotmail.com

3. Assessora técnica em Oceanografia na Fundação de Estudos do Mar (FEMAR) a serviço do IEAPM - Arraial do Cabo, RJ - Brasil. E-mail: fernanda.thomazelli@marinha.mil.br

na análise multivariada das razões de diagnóstico estabelecidas, que os diferentes óleos puderam ser correlacionados à sua amostra original por, pelo menos, três meses após os derramamentos simulados, mesmo em uma região tropical, onde este estudo foi realizado.

Palavras-chave: Marcadores moleculares. Biomarcadores. Ciência forense. Derramamento de óleo. Intemperismo.

three months after the simulated spills, even in a tropical region, as where this study was conducted.

Keywords: Molecular markers. Biomarkers. Forensic science. Oil spill. Weathering.

1. INTRODUÇÃO

Métodos para a determinação da origem de derramamentos de óleo, popularmente conhecidos como determinação do “DNA” de óleos, têm sido usados há décadas, em resposta a incidentes envolvendo quantidades significativas de petróleo e seus derivados (ALBAIGÉS; KIENHUIS; DAHLMANN, 2015). Nesse ínterim, várias publicações abordaram o tema (DALING et al., 2002; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; WANG; STOUT; FINGAS, 2006; LOBÃO et al., 2010; CEN, 2012b; FINGAS, 2015; SHIRNESHAN; BAKHTIARI; MEMARIANI, 2016; ASTM, 2013a; 2013b; OLIVEIRA et al., 2020). No Brasil, a utilização desses métodos cresceu em importância com a aprovação da Lei Federal nº 9.966/2000 (LOBÃO et al., 2010). A legislação estabelece que a competência de investigar incidentes de poluição por óleo no mar cabe à Autoridade Marítima Brasileira (BRASIL, 2000).

Os protocolos atualmente utilizados na investigação de tais incidentes são baseados em uma abordagem sequencial que utiliza técnicas analíticas reconhecidas internacionalmente (CEN, 2012b; ASTM, 2013a; 2013b). Os dados produzidos a partir desses métodos analíticos são usados para comparar amostras coletadas no local do incidente com amostras retiradas de fontes suspeitas (DALING et al., 2002; KIENHUIS et al., 2016). Distribuições e razões características de compostos selecionados geram uma “impressão digital” que pode ser usada para identificar a origem do óleo derramado (WANG; STOUT; FINGAS, 2006; CEN, 2012b).

Amostras coletadas para investigar a origem de um derramamento devem ser transportadas ao laboratório o mais rápido possível (CEN, 2012a; BRASIL, 2020). No entanto, o Brasil é um país de dimensões continentais. Amostras coletadas em localidades afastadas dos grandes centros, como na região amazônica, podem levar mais de uma semana para chegarem a um laboratório capacitado para conduzir análises visando à identificação de sua origem.

Como forma de garantir a integridade dos procedimentos de investigação, é importante avaliar se o transporte de amostras fora das condições ideais de preservação ou eventuais demoras no seu envio, problemas observados em alguns incidentes, podem prejudicar a preservação a ponto de inviabilizar a utilização dos resultados obtidos. De modo a garantir a identificação inequívoca do autor de um dado incidente, os resultados obtidos precisam ser confiáveis, ao mesmo tempo em que precisam chegar a um laboratório capacitado a tratar e analisar as amostras coletadas sem que os efeitos do intemperismo prejudiquem a investigação. O intemperismo consiste em uma variedade de processos físicos, químicos e biológicos que modificam a composição do produto original e pode, com o passar do tempo, prejudicar a identificação da fonte (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Desse modo, as técnicas analíticas adotadas têm foco em substâncias que não sejam facilmente degradadas ao longo do tempo, na interpretação dos diversos cromatogramas, na determinação de razões de diagnóstico (R_d) de biomarcadores de petróleo e no tratamento multivariado de dados (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; WANG; STOUT; FINGAS, 2006).

O derramamento de óleo observado na costa brasileira, sobretudo no Nordeste, em 2019 — em que cerca de 3.600 km da costa do país foram atingidos (IBAMA, 2019) —, demonstrou que o tema permanece relevante, em vista da impossibilidade de se determinar com precisão há quanto tempo esse óleo se encontrava no mar, informação que teria sido bastante útil para a investigação de sua origem. Como o grau de degradação do produto varia em função de diversos fatores, como a sua especificação original e as condições ambientais reinantes no local da descarga, as metodologias empregadas devem ser suficientemente robustas para que as análises apontem, de forma inequívoca, a origem do incidente, independentemente da região em que o mesmo ocorreu.

2. OBJETIVOS

Neste estudo, amostras de óleos de diferentes especificações foram analisadas ao longo de 90 dias de exposição ao ambiente, em região sujeita a temperaturas elevadas e ventos intensos, para determinar se alterações na sua composição química poderiam levar a resultados inconclusivos na determinação de sua origem com o avanço do intemperismo.

3. METODOLOGIA

Sete diferentes especificações de óleos, desde petróleos brutos brasileiros a produtos derivados comumente utilizados no Brasil, foram expostos ao intemperismo nas condições climáticas da cidade de Arraial do Cabo, Rio de Janeiro, com o uso de unidades experimentais para simular derramamentos de óleo no mar. Cada unidade experimental foi composta de um reservatório de vidro transparente (Figura 1), à qual foram adicionados 5 L de água do mar (sem tratamento posterior) e 30 mL de cada uma das especificações de óleo, formando um conjunto de sete experimentos distintos expostos às condições ambientais naturais, de modo a simular, tanto quanto possível, um derramamento de óleo real.

A amostragem foi realizada em diferentes intervalos de tempo partindo do produto original e obtendo amostras subsequentes. Cada unidade experimental foi exposta ao intemperismo por até 90 dias, gerando um conjunto de 8 amostras diferentes para cada produto estudado. A obtenção de amostras ocorreu no início do experimento (produto original) e

aos 7, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 dias de exposição ao ambiente. Os diferentes óleos utilizados foram: petróleo bruto Bacia Potiguar (campo de Ubarana) (A); óleo diesel marítimo (B); óleo combustível pesado (HFO/Bunker) (C); óleo combustível MAR-C (D); óleo combustível MF40 (E); óleo lubrificante TR-86 (F); e petróleo bruto Bacia de Campos (campo desconhecido) (G). Com exceção da amostra D, que teve a coleta de amostras interrompida após 43 dias de exposição em virtude da exaustão de óleo na superfície da unidade experimental, as amostras permaneceram em exposição ao longo de todo o experimento.

As amostras obtidas foram tratadas logo após a sua amostragem, utilizando extração líquido-líquido. Após a extração, cada extrato foi concentrado e posteriormente analisado com o uso de um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama (CG-DIC) Shimadzu GC-17A, para obtenção do perfil cromatográfico “Whole Oil”. Uma parcela desse extrato foi fracionada em cromatografia líquida para a separação dos compostos saturados e encaminhada para a análise de biomarcadores de petróleo. A fração obtida foi injetada em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa do tipo quadrupolo simples (CG-EM) Perkin Elmer – Clarus 600. Foram monitorados os íons 177, 191, 205, 217, 218, 231 e 259, conforme estudos de correlação de derramamentos de óleo (DALING et al., 2002; LOBÃO et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2020), visando determinar os perfis das diversas famílias de biomarcadores de petróleo.

Neste estudo, foi utilizada a análise de componentes principais — PCA (WANG; STOUT; FINGAS, 2006; LOBÃO et al., 2010) para avaliar a correlação das diversas R_d estabelecidas a partir das áreas dos picos identificados e integrados, com normalização dos dados brutos para um valor de variância comum. A análise multivariada dos dados foi realizada usando o *software* PAST (HAMMER; HARPER; RYAN, 2001).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PERFIS “WHOLE OIL” POR CG-DIC

A distribuição de n-alcenos, isoprenoides e mistura complexa não resolvida (MCNR) de hidrocarbonetos apresentou alterações significativas nos perfis cromatográficos obtidos, indicando intemperismo crescente ao longo dos 90 dias do experimento. As mudanças mais significativas nos perfis



Figura 1. Unidade experimental utilizada para o intemperismo dos diferentes óleos (na imagem, petróleo bruto da Bacia Potiguar).

cromatográficos de n-alcenos ocorreram nos primeiros sete dias do experimento, sendo observada a perda significativa de n-alcenos inferiores a n-C₁₅ em todos os óleos estudados, com exceção do óleo lubrificante TR-86 (F), que já não continha n-alcenos e isoprenoides resolvidos desde o início do experimento. Além dessas alterações, no decorrer do experimento foi observado o deslocamento do tempo de retenção máximo em que foi observada a MCNR, de modo que, com o passar dos dias, houve um enriquecimento proporcional em compostos de maior massa molecular. A Figura 2 exemplifica, para 2 óleos diferentes, as variações dos perfis cromatográficos ao longo dos 90 dias de experimento. Desses perfis, o petróleo bruto Bacia Potiguar (Figuras 2A e 2B) teve perdas de n-alcenos leves significativas ao final do experimento, pelo menos até n-C₁₆. Já o perfil de óleo lubrificante (Figuras 2C

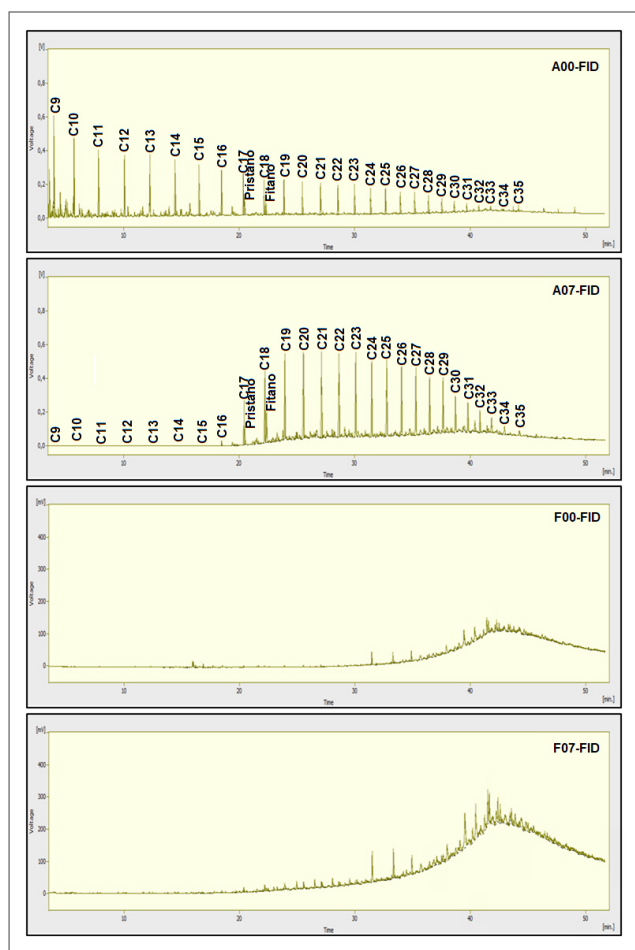


Figura 2. Variações nos perfis cromatográficos ao longo do experimento.

e 2D) não apresentou variações significativas em seu perfil cromatográfico à luz das análises por CG-DIC, tendo apresentado ligeiro enriquecimento proporcional na porção posterior do seu cromatograma, indicando preservação preferencial de compostos de maior resistência à degradação. Como esse óleo já não dispunha de hidrocarbonetos leves, as perdas não foram tão significativas quanto as observadas no petróleo bruto Bacia Potiguar. Esse padrão se repetiu em todas as amostras analisadas no decorrer do experimento, indicando que o intemperismo impõe limitações que prejudicam a interpretação dos resultados com o passar do tempo, com o uso dessa ferramenta, de modo que tais resultados devem ser considerados apenas para a triagem inicial por possibilitar a eliminação daquelas fontes suspeitas que obviamente não são coincidentes com o óleo derramado por consistirem de produtos diferentes, independentemente do grau de intemperismo a que o óleo derramado tenha sido submetido. Considerados isoladamente, tais resultados sugerem ainda que o transporte de amostras fora das condições ideais de preservação, no escuro e com temperaturas máximas entre 4 e 5°C (BRASIL, 2020), por períodos prolongados, pode prejudicar a interpretação dos resultados analíticos.

4.2. PERFIS DE BIOMARCADORES DE PETRÓLEO POR CG-EM

As diversas R_i, desenvolvidas a partir dos picos identificados pelo método, apresentaram estabilidade significativa nos seus resultados ao longo do tempo, indicando que, apesar do intemperismo, as proporções relativas entre os biomarcadores considerados foram mantidas no decorrer do experimento. Como é possível observar na Figura 3, que apresenta os perfis do íon *m/z* 191, característico das famílias de terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005; LOBÃO et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2020), para ambos os petróleos estudados neste trabalho, não houve variação significativa nos perfis de biomarcadores de petróleo no decorrer do experimento. Tal característica indica que, apesar do intemperismo significativo que pôde ser observado com o passar do tempo, os perfis de biomarcadores de petróleo não sofreram alterações que levassem a interpretações equivocadas de seus perfis cromatográficos.

Os óleos brasileiros da Bacia Potiguar apresentam, tipicamente, picos bastante pronunciados do biomarcador Gamacerano (GAM) que, segundo Wang, Stout e Fingas

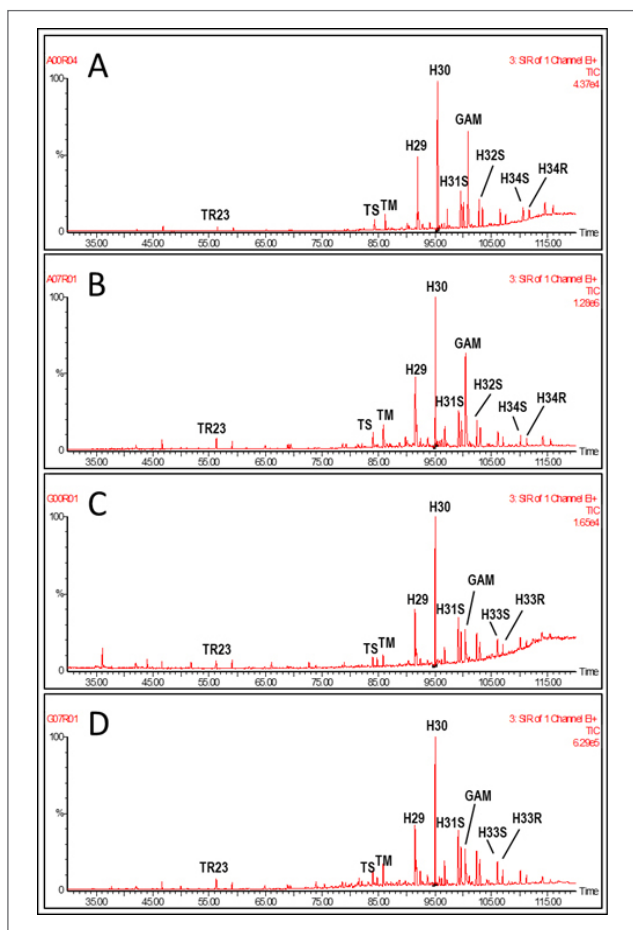


Figura 3. Comparação dos perfis cromatográficos ao longo do experimento (m/z 191).

(2006), é um dos chamados “biomarcadores únicos”, pois, dada a sua especificidade, sua presença e concentração relativa podem ser evidência suficiente para identificar a fonte causadora de um determinado incidente de poluição por óleo (Figuras 3A e 3B). As amostras obtidas do petróleo bruto da Bacia de Campos também se mostraram estáveis no decorrer do experimento (Figuras 3C e 3D), podendo ser diferenciadas das amostras de petróleo bruto da Bacia Potiguar pela menor abundância relativa do GAM.

Segundo Wang, Stout e Fingas (2006), correlações genéticas entre óleos são baseadas no conceito de que a composição dos biomarcadores em amostras de derramamentos de óleo não difere daquela observada nas amostras que os originaram. A maioria dos biomarcadores em amostras de derramamentos e suas fontes, particularmente aquelas séries homólogas de biomarcadores com estrutura similar, mostra pouca ou nenhuma mudança em suas R_d em decorrência do intemperismo sofrido pelo produto derramado. A análise por PCA de todos os óleos e R_d considerados demonstrou que, apesar da exposição das amostras ao intemperismo, não foi observada dispersão significativa, tampouco sobreposição entre os diferentes produtos estudados. A análise por PCA explicou 68,87% da variância total quando consideradas as duas primeiras componentes principais. Dessa análise, quanto mais próximas duas amostras estiverem entre si, maior a similaridade entre elas (Figura 4). Decorre que todas as amostras

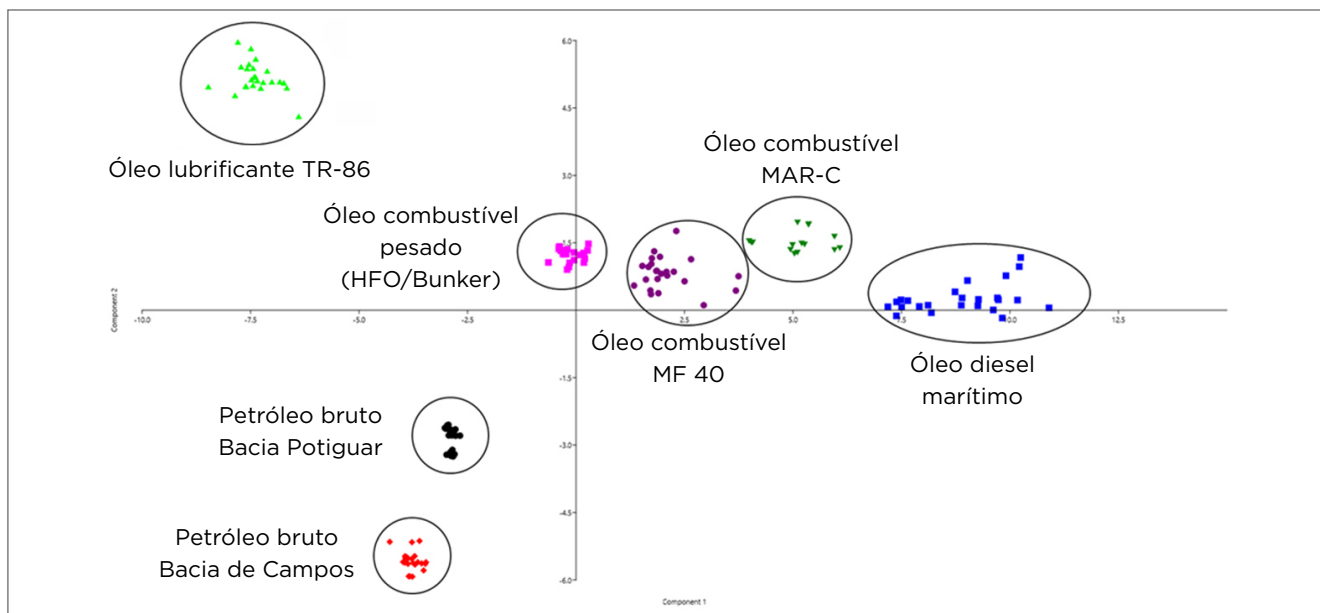


Figura 4. Correlação entre as amostras utilizando análise de componentes principais.

puderam ser diferenciadas entre si ao longo da duração do experimento sem que houvesse sobreposição de resultados, confirmando que, mesmo em uma região de clima tropical, como é o caso de Arraial do Cabo, Rio de Janeiro, o intemperismo não altera os perfis de biomarcadores de petróleo a ponto de prejudicar a identificação de sua origem. Diferentemente do observado com a determinação dos perfis “Whole Oil” obtidos por CG-DIC, tais resultados sugerem que o eventual transporte de amostras fora das condições ideais de preservação, no escuro e com temperaturas máximas entre 4 e 5°C (BRASIL, 2020) por curtos períodos, como aqueles observados durante o transporte de amostras do local do incidente até o laboratório, não exerce influência significativa na interpretação dos resultados analíticos.

5. CONCLUSÕES

Das análises realizadas foi possível concluir que, passados três meses de exposição, as amostras sofreram alterações composicionais significativas, com perda de hidrocarbonetos leves, decorrente da ação do intemperismo. A distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos indicou perda significativa de

n-alcenos de baixo peso molecular (inferiores a n-C₁₆), consumidos após uma semana de exposição dos diferentes óleos. No entanto, os biomarcadores de petróleo saturados mostraram alta resistência ao intemperismo, demonstrando que, mesmo depois desse tempo de exposição (em uma região sujeita a ventos intensos e com temperaturas relativamente elevadas), as amostras estudadas puderam ser inequivocamente relacionadas aos seus óleos originais.

Da interpretação dos resultados deste estudo, foi possível concluir que pequenos períodos fora das condições ideais de armazenagem, como o transporte de amostras até o laboratório em temperatura ambiente, mesmo passados alguns dias após o incidente, não afetam de forma significativa as análises subsequentes que visam à identificação da fonte. Naturalmente, sempre que possível, a amostragem e o transporte de amostras de óleos devem estar de acordo com as melhores práticas disponíveis, considerando que amostras obtidas em locais afetados por derramamentos de óleo já sofreram intemperismo e podem ter sido contaminadas por outros produtos. Este estudo limitou-se a sete produtos diferentes, o que pode não ser suficiente para representar as inúmeras especificações de produtos de petróleo utilizadas no Brasil e no mundo.

REFERÊNCIAS

ALBAIGÉS, J.; KIENHUIS, P.G.M.; DAHLMANN, G. Oil Spill Identification. In: FINGAS, M. (org.). *Handbook of Oil Spill Science and Technology*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015. p. 165-204.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *Oil Spill Identification by Gas Chromatography and Positive Ion Electron Impact Low Resolution Mass Spectrometry*. ASTM D5739-06 (2013). West Conshohocken: ASTM International, 2013a. Disponível em: [http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5739-06\(2013\)](http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5739-06(2013)). Acesso em: 27 ago. 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *Standard Test Methods for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Gas Chromatography*. ASTM 3328D-06 (2013). West Conshohocken: ASTM International, 2013b. Disponível em: [http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D3328-06\(2013\)](http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D3328-06(2013)). Acesso em: 27 ago. 2020.

BRASIL. Diretoria de Portos e Costas. *Norma Técnica Ambiental para a Coleta e o Transporte de Amostras de Derramamento de Óleo e seus Derivados - NORTAM-01*. Brasil, 2020.

BRASIL. *Lei Federal nº 9.966*. Prevenção, controle e monitoramento da poluição causada pelo lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e outras medidas. Senado Federal, 2000.

DALING, P.S.; FAKSNESS, L.G.; HANSEN, A.B.; STOUT, S.A. Improved and standardized methodology for oil-spill fingerprinting. *Environmental Forensics*, v. 3, n. 3-4, p. 263-278, 2002. <https://doi.org/10.1006/enfo.2002.0099>

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). *CEN/TR 15522-1/2012*. Oil spill identification: Waterborne petroleum and petroleum products. Part 1: Sampling. Bruxelas: Management Centre, 2012a.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). *CEN/TR 15522-2/2012*. Oil spill identification: Waterborne petroleum and petroleum products. Part 2: Analytical methodology and interpretation of results based on GC-FID and GC-MS low resolution analyses. Bruxelas: Management Centre, 2012b.

FINGAS, M. (org.). *Handbook of Oil Spill Science and Technology*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015.

HAMMER, Ø.; HARPER, D.A.T.; RYAN, P.D. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis. *Paleontologia Electronica*, v. 4, n. 1, p. 1-9, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS NACIONAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). *Manchas de óleo - Litoral do Nordeste*. 2019. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/manchasdeoleo>. Acesso em: 02 jun. 2021.

KIENHUIS, P.G.M.; HANSEN, A.B.; FAKSNESS, L.-G.; STOUT, S.A.; DAHLMANN, G. CEN methodology for oil spill identification. In: STOUT, S.A.; WANG, Z. (org.). *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics*. 2. ed. Londres: Elsevier, 2016.

LOBÃO, M.M.; CARDOSO, J.N.; MELLO, M.R.; BROOKS, P.W.; LOPES, C.C.; LOPES, R.S.C. Identification of source of a marine oil-spill using geochemical and chemometric techniques. *Marine Pollution Bulletin*, v. 60, n. 12, p. 2263-2274, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.08.008>

OLIVEIRA, O.M.C.; QUEIROZ, A.F.S.; CERQUEIRA, A.F.S.; SOARES, S.A.R.; GARCIA, K.S.; PAVANI FILHO, A.; ROSA, M.L.S.; SUZART, C.M.; PINHEIRO, C.M.; MOREIRA, I.T.A. Environmental disaster in the northeast coast of Brazil: Forensic geochemistry in the identification of the source of the oily material. *Marine Pollution Bulletin*, v. 160, 111597, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111597>

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. *The Biomarker Guide*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. v. 1.

SHIRNESHAN, G.; BAKHTIARI, A.R.; MEMARIANI, M. Identification of sources of tar balls deposited along the southwest Caspian Coast, Iran using fingerprinting techniques. *Science of the Total Environment*, v. 568, p. 979-989, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.203>

WANG, Z.; STOUT, S.A.; FINGAS, M. Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. *Environmental Forensics*, v. 7, n. 2, p. 105-146, 2006. <https://doi.org/10.1080/15275920600667104>