

Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar

Susana Beatrís Oliveira Szewczyk

Doutoranda do Curso de Oceanografia Física – FURG, Rio Grande, RS – dmtsbos@furg.br

RESUMO

O petróleo é considerado um produto perigoso e seu transporte e manuseio oferecem riscos ao meio ambiente e à segurança humana, isto é, no caso da liberação deste produto há possibilidade de danos materiais e humanos, enfermidades ou até morte, resultante da exposição de pessoas, animais ou vegetais a agentes ou condições ambientais potencialmente perigosas. Acidentes ambientais de caráter tecnológico decorrem na sua essência de falhas humanas, sejam na manipulação direta de equipamentos ou no gerenciamento operacional inadequado. O risco da ocorrência de acidente nunca é nulo, sendo por isso de grande importância o conhecimento dos processos que cercam estas atividades. Sem estes conhecimentos, as ações de remediação a derramamentos de petróleo tornam-se menos eficientes, prejudicando a qualidade do ambiente impactado, conforme ref. [10].

PALAVRAS-CHAVE: Derramamentos de óleo, Processos físico-químicos.

1. INTRODUÇÃO

O meio ambiente é hoje uma das principais preocupações do setor industrial e da sociedade em geral. No caso particular da indústria petrolífera, pelo fato de ser esta de alto risco para o meio ambiente, esta preocupação é ainda maior. Uma das maiores catástrofes ambientais que podem acontecer são os grandes derrames de petróleo, fundamentalmente quando estes acontecem em regiões costeiras. Como famosos exemplos lamentáveis, podem ser citados os derrames do Argo Merchant (17000 m³) e Amoco Cadiz (622000 m³) acontecidos no Mar do Norte, Exxon Valdez no Alasca (40000 m³) ou o derrame acontecido na Baía de Guanabara (1000 m³). Mesmo sendo este último de menor magnitude em comparação com os anteriormente mencionados, o fato de ter acontecido dentro de uma baía faz com que os efeitos sejam muito nocivos para o ecossistema local. Assim, os derrames de petróleo em áreas marítimas e fluviais tem recebido grande atenção por parte de várias áreas de pesquisa.

Os impactos que este tipo de acidente podem causar são dos mais diversos e abrangem desde danos econômicos, por problemas causados na indústria pesqueira, ou qualquer indústria que utilize recursos marinhos como matéria prima, até a inutilização de regiões turísticas, conforme ref. [8]. Cada derrame produz um tipo de impacto sobre o meio marinho dependendo das condições ambientais, do tipo de óleo, do volume e do ecossistema atingido. O objetivo deste trabalho é o de apresentar os principais processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar e as principais formas de contenção do óleo derramado.

2. VAZAMENTOS DE ÓLEO NO MAR – ESTATÍSTICAS

Atualmente, existem mais de 3500 petroleiros em operação. Neste valor estão incluídos os maiores navios do mundo, que podem carregar mais de meio milhão de toneladas de óleo cru, de acordo com ref. [6], organização fundada pela grande maioria dos armadores do mundo. A organização dá assistência técnica em casos de derramamento. Por razões históricas, os

vazamentos são caracterizados por quantidade (maior que 7 toneladas, entre 7 e 700 toneladas e maior que 700 toneladas). A maioria dos acidentes ocorridos (84%) estão na categoria menor que 7 toneladas. A Tabela 1, de acordo com ref. [3], mostra que o número de grandes vazamentos (> 700 toneladas) tem diminuído nos últimos trinta anos e que a maioria dos acidentes é de médio ou pequeno porte.

Tabela 1 – Vazamentos de petróleo, em toneladas, ocorridos de 1970 a 1987

Year	7-700 tonnes	>700 tonnes	Year	7-700 tonnes	>700 tonnes
1970	06	29	1988	11	10
1971	18	14	1989	32	13
1972	48	27	1990	51	14
1973	27	32	1991	29	07
1974	89	28	1992	31	10
1975	95	22	1993	31	11
1976	67	26	1994	26	09
1977	68	17	1995	20	03
1978	58	23	1996	20	03
1979	60	34	1997	28	10
1980	52	13	1998	25	05
1981	54	07	1999	19	06
1982	45	04	2000	19	04
1983	52	13	2001	16	03
1984	25	08	2002	12	03
1985	31	08	2003	14	04
1986	27	07	2004	12	05
1987	27	10			

Fonte: ITOPF – Disponível em <http://www.itopf>

A Tabela 2 apresenta as causas de vazamentos de óleo. As causas foram agrupadas em “operações” e “acidentes”. Vazamentos cujas informações não foram relevantes ou que não foram disponibilizadas estão listadas em “outros/desconhecido”. Estes dados deixam claro que a maioria dos vazamentos de navios-tanque resulta de operações de rotina como carga, descarga e abastecimento, que normalmente ocorre em portos ou terminais, a maioria dos vazamentos operacionais é pequeno, com 91% deles envolvendo quantidades menores que 7 toneladas e acidentes envolvendo colisões e encalhes representam risco de derramamento de grande porte, com quase a metade deles envolvendo quantidades maiores que 7 toneladas.

Tabela 2 – Causas de vazamentos de óleo

	< 7 t	7 - 700 t	> 700 t	Total
Operações				
Carga / Descarga	2817	327	30	3174
Abastecimento	548	26	0	574
Outras operações	1177	55	1	1233
Acidentes				
Colisão	167	283	95	545
Encalhe	232	214	117	563
Falha estrutural	573	88	43	704
Fogo / Explosão	85	14	30	129
Outros / Desconhecido	2176	144	24	2344
Total	7775	1151	340	9266

Fonte: ITOPF – Disponível em <http://www.itopf>

3. ECOSSISTEMAS COSTEIROS

Os ecossistemas costeiros típicos da costa brasileira são os manguezais, marismas, praias, costões rochosos, planícies de marés e recifes de coral. As águas costeiras e os fundos arenosos/rochosos rasos também são considerados ambientes costeiros. Com elevada riqueza biológica e complexidade trófica, os ecossistemas costeiros interagem entre si, através de transferência de energia, nutrientes, migração de espécies e através do ciclo reprodutivo de espécies que podem ocorrer em diferentes ecossistemas ao longo da vida, conforme ref. [13]. Por serem regiões costeiras, estes ecossistemas são bastante vulneráveis ao impacto dos vazamentos de óleo, pois:

- A grande maioria dos acidentes ocorrem em águas costeiras, onde se concentram os navios, terminais e operações de carga e descarga.
- Os ecossistemas costeiros, com sua elevada biodiversidade estão sujeitos a uma variedade de impactos ambientais, especialmente os mais sensíveis como os manguezais, os ambientes abrigados das ondas e os recifes de coral.

3.1 Fatores que influem no grau de impacto em ecossistemas costeiros

3.1.1 Tipo e quantidade de petróleo

Óleos leves são altamente tóxicos, devido à presença de maiores quantidades de compostos aromáticos, enquanto que óleos pesados e mais densos são pouco tóxicos, mas causam

impacto físico de recobrimento. A intensidade do impacto e tempo de recuperação tendem a ser diretamente proporcionais à quantidade de óleo derramado ou presente em um ambiente.

3.1.2 Amplitude das marés

A amplitude das marés na época do derrame é um fator importante a ser considerado. Derrames que ocorrem durante as marés de sizígia, de maior amplitude, atingem áreas muito mais extensas da zona entre-marés do que nas marés de quadratura. No entanto, o movimento contínuo de subida e descida das marés atua como um importante fator de limpeza natural.

3.1.3 Época do ano

As flutuações sazonais causam consideráveis variações na estrutura e composição das comunidades biológicas costeiras. Portanto, estes aspectos podem diferir consideravelmente por exemplo no verão e inverno, em um mesmo local. Conseqüentemente, a época em que ocorrem os derrames é importante, principalmente quando se envolvem processos subseqüentes de sucessão ecológica nas áreas impactadas, os quais podem ter cursos diferentes temporalmente. Épocas de reprodução coincidentes com os derrames podem gerar grandes impactos nas populações, a curto ou médio prazo.

3.1.4 Grau de hidrodinamismo

O grau de hidrodinamismo de um local é determinado pela quantidade, intensidade e força das ondas e correntes que atuam no ambiente. Locais com elevado hidrodinamismo, tendem a dispersar o óleo rápida e eficientemente, fazendo com que o impacto de um derrame de óleo seja reduzido ou mesmo não perceptível. Nestes ambientes, o óleo permanece no ambiente por poucos dias. Já nos ambientes abrigados da ação das ondas e correntes, o petróleo tende a permanecer por muitos meses, ou anos, impedindo que a comunidade biológica se recupere.

3.2 Avaliação de impactos

A identificação e quantificação dos impactos de derrames de óleo representa um grande desafio devido às dificuldades operacionais e metodológicas existentes. Apesar disso, relativamente poucos programas científicos foram ou estão sendo feitos com o objetivo de monitorar os ambientes costeiros/marinhos e avaliar impactos das ações humanas como vazamentos de óleo. A importância destes programas é realçada, devido a reduzida disponibilidade de informação científica, que impede a compreensão das condições de mudança geradas pelos impactos, dificultando também o estabelecimento de prioridades de ação e a efetividade das medidas de proteção eventualmente adotadas, conforme ref. [5].

4. CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO

O óleo é uma mistura complexa envolvendo uma grande quantidade de substâncias químicas e são classificados conforme Tabela 3. De acordo com sua constituição, podem ter diferentes características físicas, químicas e toxicológicas as quais se alteram ao longo do tempo, quando presentes no ambiente marinho. O conjunto dessas alterações faz parte de um processo denominado intemperismo do óleo, conforme ref. [13]. Os óleos apresentam diferentes variedades de hidrocarbonetos, e estes são classificados conforme seu peso molecular, conforme Tabela 4.

Tabela 3 – Classificação dos tipos de óleo

Grupo	Densidade	API	Composição	Meia Vida	Persistência
I	< 0,8	> 45	Leve	~ 24 h	1 - 2 dias
II	0,80 à 0,85	35 à 45	Leve	~ 48 h	3 - 4 dias
III	0,85 à 0,95	17,5 à 35	Pesado	~ 72 h	5 - 7 dias
IV	> 0,95	< 17,5	Pesado	~ 168 h	> - 7 dias

Fonte: ITOPF - Disponível em <http://www.itopf>

Tabela 4 – Classificação dos hidrocarbonetos de acordo com peso molecular

Composto Molecular (peso)		
Baixo	Médio	Alto
C ₁ à C ₁₀	C ₁₁ à C ₂₂	≥ C ₂₃

5. ASPECTOS FÍSICOS E QUÍMICOS

O petróleo é derivado de matéria orgânica de origem biológica. Os restos de plantas e animais, depois de sedimentarem em lamas argilosas, são submetidos a transformações aeróbias e anaeróbias por bactérias. O produto degradado, junto com os restos de bactérias, é mais tarde transformado sob alta pressão e a temperaturas que não excedem 150°C. As reações de transformação procedem em sítios catalíticos presentes nas adjacências das superfícies das rochas em presença de água, ácido sulfúrico, enxofre e outros compostos inorgânicos. Durante esses processos o petróleo que está disperso, acumula-se por migração em reservatórios e, finalmente, formam os poços de petróleo, conforme ref. [11]

Devido a essas condições, cada óleo formado apresentará diferentes características, tanto físicas como químicas. Assim, uma definição precisa da composição do petróleo é impossível, uma vez que não existem dois óleos exatamente iguais, conforme ref. [11 e 12]. Devido a predominância de hidrocarbonetos no petróleo, são esses os compostos utilizados como indicadores deste tipo de poluição. Os hidrocarbonetos, no entanto, não existem apenas no petróleo, eles ocorrem normalmente como produtos de biossíntese da maioria das plantas e animais. Produtos refinados como gasolina, diesel, óleos lubrificantes, querosene, óleo combustível contém os mesmos compostos que o petróleo, mas com um intervalo de pontos de ebulição mais restrito. Em geral, os óleos são classificados em (Tabela 5):

- não persistentes: tendem a desaparecer rapidamente da superfície do mar (gasolina, nafta, querosene, óleos leves);
- persistentes: dissipam mais vagarosamente (óleos crus). A persistência depende de sua gravidade específica que é a sua densidade em relação à água pura.

Tabela 5: Classificação dos óleos quanto a sua persistência no meio ambiente

Não persistentes	Persistentes
gasolina nafta querosene óleos leves	óleos crus

A densidade é geralmente expressa em °API, dada pela equação:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{gravidade específica}} - 131,5 \quad (1)$$

Praticamente, todos os óleos têm gravidade específica menor que 1. Processos de intemperismo podem alterar as propriedades do óleo, tornando-o mais denso e provocando seu afundamento na água.

5.1. Propriedades do óleo

5.1.1 Volatilidade

A volatilidade de um óleo é caracterizada pela sua destilação. Conforme a temperatura de um óleo aumenta, diferentes componentes atingem seu ponto de ebulição. As características de destilação são expressas pela proporção do óleo original que se destila a uma dada temperatura.

5.1.2 Viscosidade

É a resistência ao fluxo. Depende diretamente da temperatura e quantidade de frações leves na mistura. Influencia a taxa de espalhamento e espessura das manchas de óleo bem como seu comportamento no ambiente e nos procedimentos de limpeza empregados.

5.1.3 “Pour point” ou fluidez

É a temperatura abaixo da qual o óleo não fluirá. Resultado da formação de uma estrutura microcristalina que amplia a viscosidade e tensão superficial do produto. A tensão superficial geralmente varia entre 32°C a -57°C, sendo que os óleos leves e menos viscosos, apresentam ponto de pureza mais baixos.

5.1.4 Tensão superficial

É a força de atração entre as moléculas de superfície de um líquido. Esta, juntamente com a viscosidade, determinam a taxa de espalhamento das manchas de óleo. A tensão superficial decresce com aumento da temperatura. Óleos leves apresentam menor tensão superficial.

5.1.5 Ponto de ignição ou “flash point”

É a temperatura em que os vapores de um produto irão ignizar quando em contato com uma fonte de ignição. Constitui um importante fator de segurança durante as operações de limpeza. Óleos leves e produtos refinados podem ignizar facilmente, ao passo que óleos pesados e/ou intemperizados não causam sérios riscos de incêndio.

5.1.6 Solubilidade

É o processo em que uma substância pode se dissolver em um dado solvente; no caso, a dissolução do óleo em água. A solubilidade de um óleo em água é muito baixa. Nos óleos menos densos, a fração hidrossolúvel é geralmente maior se comparada à dos óleos mais

densos. A Tabela 6 apresenta as características físicas dos óleos.

Tabela 6 - Características físicas dos óleos

	Gravidade específica (15 C)	Grau API 15 C	Viscosidade cs (38C)	Ponto de pureza °C	Ponto de ignição °C	Ponto de ebulição °C
Óleo cru	0,8 a 0,95	5 a 40	20 a 1000	- 35 a 10	variável	30 a 500
Gasolina	0,65 a 0,75	60	4 a 10	na	- 40	30 a 200
Querosene	0,8	50	1,5	na	55	160 a 290
Óleo c/ combustível nº 2	0,85	30	1,5	- 20	55	180 a 360
Óleo c/ combustível nº 4	0,9	25	50	- 10	60	180 a 360
Óleo c/ combustível nº 5	0,95	12	100	- 5	65	180 a 360
Óleo c/ combustível nº 6	0,98	10	300 a 3000	2	80	180 a 500

6. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

De modo geral, a intensidade do impacto e tempo de recuperação tendem a ser, diretamente proporcionais à quantidade de óleo presente em um ambiente ou local restrito. Esta é uma correlação clara, apesar de, na prática, haverem exceções, onde vazamentos menores causam mais impacto biológico do que grandes vazamentos. As características químicas do produto definem a principal via de impacto (físico ou químico). Aspectos como a duração da exposição dos organismos ao poluente e a condição do mesmo durante o contato (intemperizado, emulsificado, pelotas, etc) também são importantes. As duas vias principais nas quais o óleo causa impactos nos organismos marinhos são o efeito físico resultante do recobrimento e o efeito químico, associado à toxicidade dos compostos presentes. Todos os impactos observados são resultantes de um e/ou de outro efeito. É importante ressaltar que os efeitos não são excludentes, mas podem ocorrer simultaneamente em um vazamento de óleo. A diferença está centrada na combinação entre densidade e toxicidade do óleo vazado e sua variação com o tempo. Nos óleos de alta densidade, o efeito físico de recobrimento é predominante, enquanto que nos óleos de baixa densidade o efeito químico é o mais representativo.

Uma vez que os compostos mais tóxicos são os componentes mais solúveis e voláteis, o impacto químico é maior nos primeiros dias após o derramamento. Normalmente, em poucos dias, a concentração de grande parte dos agentes de maior toxicidade já foi intensamente reduzida pelo intemperismo que também indicaram que outros componentes do óleo também possuem efeitos químicos, como os hidrocarbonetos saturados que possuem efeitos anestésicos e necrosantes. Os alcanos, popularmente conhecidos como as parafinas, os quais representam grande parte do óleo cru, podem causar efeitos anestésicos e narcotizantes, conforme ref. [7 e 9].

O contato dos organismos com frações tóxicas do óleo podem levar à morte por intoxicação, especialmente associada às frações de compostos aromáticos. Entre os componentes mais tóxicos estão o benzeno, tolueno e xileno. Estas substâncias apresentam considerável solubilidade em água (especialmente o benzeno), o que torna os organismos marinhos mais vulneráveis uma vez que absorvem estes contaminantes pelos tecidos, brânquias, por ingestão direta da água ou de alimento contaminado. Os hidrocarbonetos de

baixo peso molecular (C_{12} a C_{24}) apresentam intenso efeito tóxico agudo, principalmente devido a sua elevada solubilidade e conseqüente biodisponibilidade, conforme ref. [4]

Considerável conhecimento já existe sobre os efeitos dos hidrocarbonetos do petróleo no ser humano. No entanto, apesar dos estudos crescentes, pouca informação está disponível sobre os efeitos específicos destas substâncias nos organismos marinhos, especialmente após acidentes envolvendo vazamento de óleo no oceano. A toxicidade aguda (exposição em curto período de tempo, mas em elevadas concentrações) e a toxicidade crônica (exposição longa, e com baixas concentrações) geram respostas diferentes nos organismos e na comunidade como um todo. A tendência de se classificar uma situação como menos estressante que a outra deve ser considerada com muita cautela, pois as conseqüências destes impactos são resultantes de uma complexa variedade de interações e características do ambiente, dos organismos atingidos, e do próprio óleo. Da mesma forma, as respostas do ecossistema ao estresse são complexas e difíceis de serem interpretados.

7. INTEMPERISMO DO ÓLEO

Uma vez derramado no mar, o óleo imediatamente sofre alterações da sua composição original, devido a uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos chamados conjuntamente de intemperismo. Este inicia-se imediatamente após o derrame e se processa a taxas variáveis dependendo do tipo de óleo e condições ambientais. A taxa do processo não é constante, sendo mais efetiva nos primeiros períodos do derrame. Os processos de espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação e dissolução são os mais importantes nos períodos iniciais de um derrame, enquanto que oxidação, sedimentação e biodegradação ocorrem a longo prazo. Com o passar do tempo, o óleo no ambiente mudará suas características iniciais, ficando menos tóxico, mais denso e viscoso e mais persistente. Na Figura 3, conforme ref. [8], destacam-se os principais processos que ocorrem durante um derramamento.

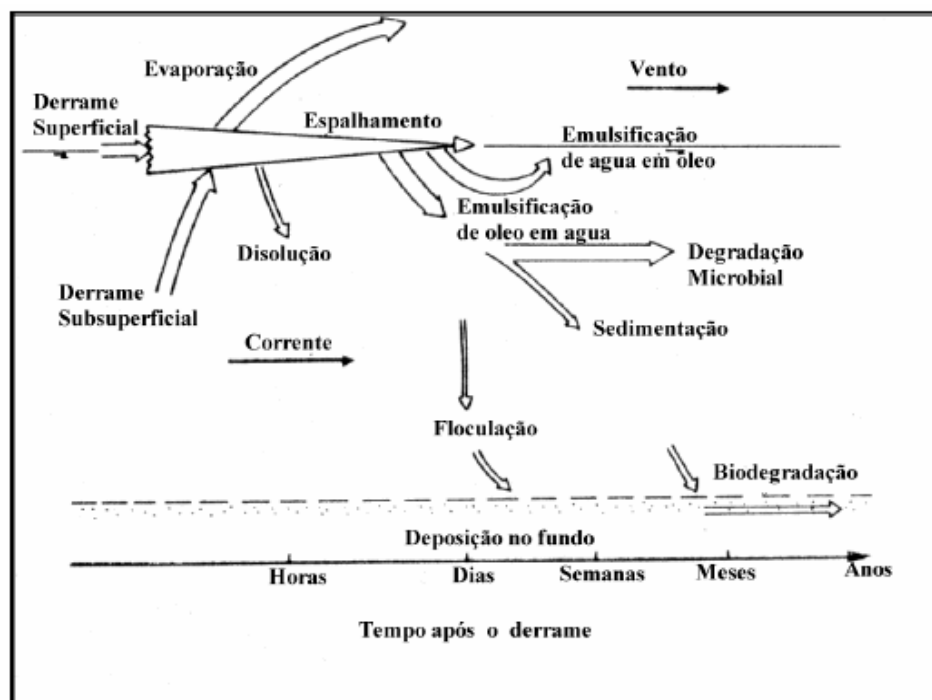


Figura 3 - Principais processos que ocorrem durante um derramamento

A Figura 4, mostra a escala de tempo em que os diferentes fenômenos possuem maior importância, conforme ref. [2]. Deve-se deixar claro que as escalas de tempos em que os fenômenos acontecem dependem do volume derramado.

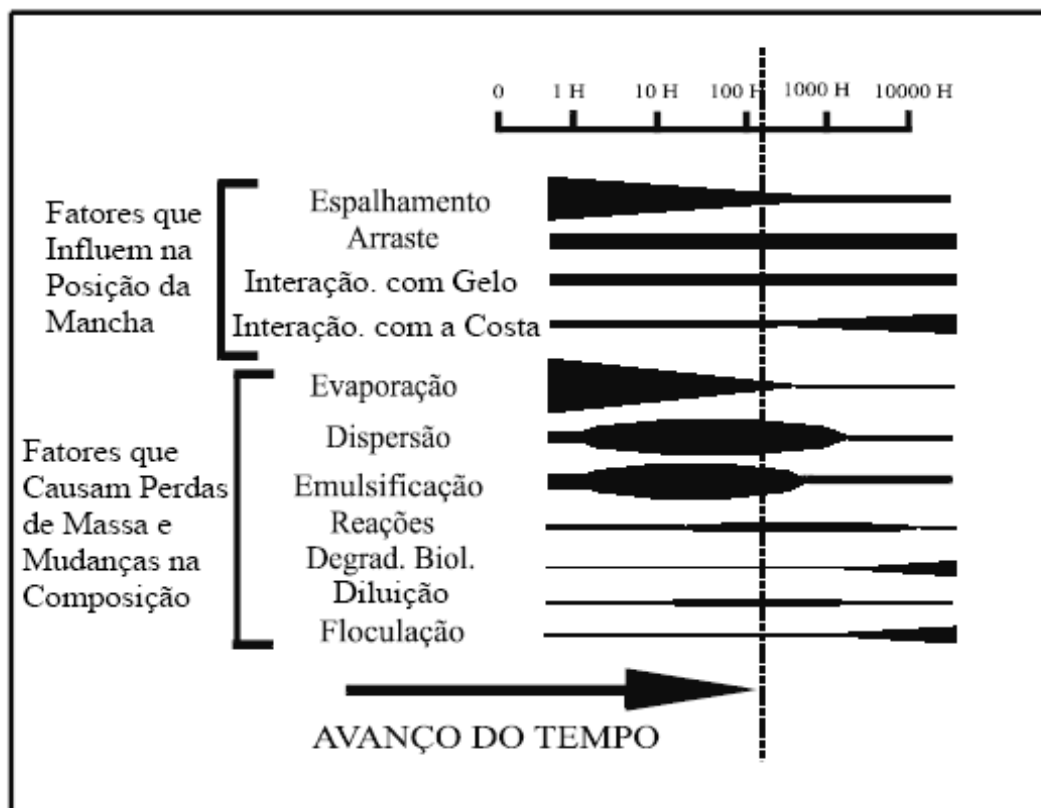


Figura 4 - Escala de tempo em que os diferentes fenômenos possuem maior importância

Estes processos são descritos a seguir:

7.1 Espalhamento

É a expansão horizontal da mancha de óleo devida à tendência do óleo a escoar sobre si mesmo, causada por forças de gravidade e tensão superficial. Este processo é um dos que mais afetam o comportamento da mancha, especialmente logo após ter sido produzido o derramamento. Nos primeiros instantes após o derramamento a espessura da mancha é importante e, portanto, as forças de inércia são dominantes como forças resistivas, enquanto a gravidade atua como força ativa. Logo, nesta etapa o balanço é entre forças de inércia e gravitacionais (Espalhamento Gravitacional - Inercial). Após as primeiras horas e até alguns dias, dependendo da magnitude do derrame, a espessura da mancha diminui e as forças viscosas começam influir mais do que as de inércia, mantendo-se a gravidade como força ativa, estabelecendo-se, então, um balanço entre forças de viscosidade e gravidade (Espalhamento Gravitacional - Viscoso). Nestas duas etapas, a mancha se mantém relativamente coesa mantendo, em média, uma espessura da ordem de 1 a 10 milímetros, dependendo do volume derramado. Na última etapa do processo, a espessura é extremamente pequena, perdendo-se totalmente a coesão, e as forças de gravidade deixam de ser importantes, dando lugar às forças de tensão superficial como forças ativas e mantendo-se as forças viscosas como passivas. Este regime é chamado de espalhamento em tensão superficial. Deve-se deixar claro que todas as quatro forças, de gravidade, tensão superficial,

inércia e viscosidade estão presentes nas três etapas, mas estes processos foram caracterizados pelas forças que tem maior ponderação na diferentes etapas e, portanto, governam o fenômeno durante cada etapa. Da descrição do processo de espalhamento, podemos concluir que este fenômeno depende fundamentalmente das propriedades físicas do óleo derramado, ou seja, da densidade, viscosidade e tensão superficial. A tensão superficial é uma propriedade interfacial, ou seja, que está relacionada a duas faces ou substâncias e, portanto não faz sentido falar da tensão superficial do óleo por si só. Para quantificar as forças de tensão superficial atuando na mancha, geralmente se define o comumente chamado na literatura de coeficiente de espalhamento, definido como:

$$s \equiv \sigma_{23} - \sigma_{13} - \sigma_{12} \quad (2)$$

onde $\sigma_{23}, \sigma_{13}, \sigma_{12}$ são, respectivamente, as tensões entre água-ar, óleo-ar e óleo-água. O parâmetro s representa o balanço de forças por unidade de comprimento na borda da mancha.

7.2 Evaporação

O fenômeno de evaporação é extremamente complexo devido, fundamentalmente, ao fato do petróleo ser um fluido formado por uma grande quantidade de componentes. Estes componentes têm diferentes temperaturas de evaporação, assim como diferentes graus de solubilidade e saturação no ar, o que torna muito difícil um tratamento detalhado deste fenômeno. Diferentemente de uma substância pura, onde a taxa de evaporação é constante, um sistema multicomponente como o petróleo possui uma taxa de evaporação logarítmica devido aos diferentes pontos de ebulição de seus componentes. Vários autores concordam que a taxa de evaporação em uma mancha depende fundamentalmente dos seguintes fatores: velocidade do vento local, propriedades físicas do óleo, superfície da mancha, pressão de vapor, espessura da mancha, temperatura e condições de radiação no local.

7.3 Dispersão

As tensões turbulentas tendem a desprender bolhas da mancha de óleo. Estas bolhas são logo afetadas pelos outros processos de degradação (emulsificação, diluição, biodegradação). Devido à maior relação superfície-volume destas bolhas com respeito ao corpo da mancha, os processos de degradação serão mais acentuados sobre as bolhas. Este processo depende basicamente das condições de turbulência do local e o tamanho das bolhas desprendidas depende do tamanho dos vórtices. Geralmente, o vórtice de menor escala tendem a causar o desprendimento, enquanto os maiores transportam verticalmente as bolhas na coluna d'água. O afundamento e reflutuação das bolhas dependem do balanço entre o arraste causado pela turbulência e as forças de flutuação. As bolhas que atingem a superfície novamente são reincorporadas à mancha, as outras são afetadas por processos de degradação, favorecidos pela maior relação superfície-volume, ou seja., quanto menores são as bolhas mais rapidamente são degradadas e, portanto, possuem menos possibilidades de se reincorporar à mancha. Deve-se esclarecer que a dispersão não é um processo de degradação como evaporação, emulsificação, mas é um processo físico pelo qual são desprendidas porções de óleo com a mesma composição que a mancha. Logo, estas porções serão afetadas pelos outros processos de degradação. O tipo de óleo, o grau de intemperismo em que se encontra e as condições oceanográficas alteram a taxa de dispersão.

7.4 Emulsificação

É o processo de formação de emulsões de água em óleo. Este processo, devido a sua alta complexidade, repercute fortemente na hidrodinâmica dos derrames pelo fato de modificar de forma considerável as propriedades do óleo como densidade e viscosidade. Ainda, este processo pode aumentar em até quatro ou cinco vezes o volume em relação ao volume inicial do derrame com a conseqüente repercussão no balanço global de massa.

Nas Figuras 5a e 5b, conforme ref. [8], observa-se a dependência da densidade e viscosidade com o tempo de exposição da mancha de petróleo devido ao processo de emulsificação. Estes dados foram obtidos através de experiências em tanques de ondas.

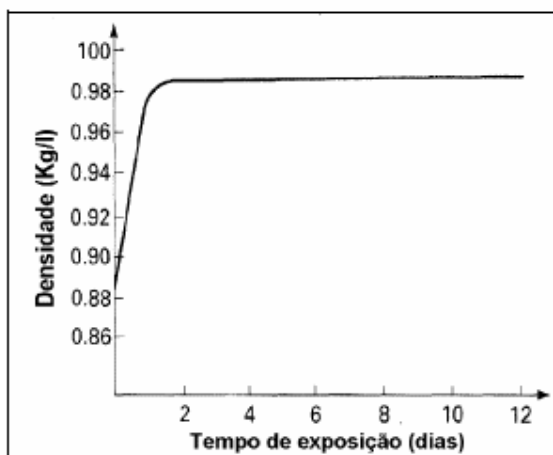


Figura 5a – Variação da densidade com tempo de exposição

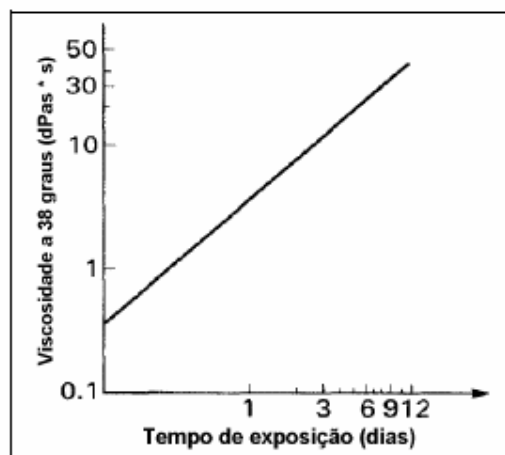


Figura 5b – Variação da viscosidade com tempo de exposição

7.5 Dissolução

A taxa de dissolução do óleo depende de sua composição, do espalhamento da mancha, da temperatura e turbulência da água e da taxa de dispersão. Componentes pesados do óleo cru não se solubilizam, ao passo que os mais leves tem maior solubilidade (cerca de 5 ppm) em água. Outros constituintes do óleo, como compostos de enxofre e sais minerais tem grande solubilidade. É um processo que se inicia logo após o derrame e se perpetua ao longo do tempo, uma vez que oxidação e biodegradação constantemente formam subprodutos solúveis.

7.6 Oxidação

É a combinação química dos hidrocarbonetos com o oxigênio. Contribui para o intemperismo do óleo, uma vez que forma compostos solúveis. Sais minerais dissolvidos em água aceleram a taxa de oxidação. Metais traço agem como catalisadores da reação de oxidação, ao passo que compostos de enxofre na mistura, faz decrescer essa taxa. A radiação ultravioleta auxilia no processo de oxidação.

7.7 Sedimentação

Poucos óleos crus são suficientemente densos para afundar. A sedimentação ocorre principalmente devido à adesão de partículas de sedimento ou matéria orgânica ao óleo. A sedimentação depende do grau de dispersão, sólidos suspensos na água e da contaminação de

ambientes costeiros, principalmente nas praias. Uma nova classe de óleo está sendo definida (Classe V), a qual agrega produtos que têm densidade maior que 1, como alguns *blends* e produtos asfálticos. Estes produtos têm maior tendência à sedimentação.

7.8 Biodegradação

Consiste na degradação do óleo por bactérias e fungos naturalmente presentes no mar. A taxa de biodegradação é influenciada pela temperatura e disponibilidade de nutrientes principalmente nitrogênio e fósforo. Em águas bem oxigenadas com temperaturas variando de 20°C a 30°C, as bactérias podem oxidar 2 g/m² de óleo ao dia.

8. MAPEAMENTO AMBIENTAL

O mapeamento da sensibilidade ambiental é um instrumento essencial para um adequado planejamento e ação de resposta a derrames de óleo. Através dessa abordagem pode-se indicar a localização de diferentes recursos costeiros biológicos (praias, costões, recifes de coral, áreas de nidificação, etc), recreacional (áreas de turismo, marinas, áreas de balneabilidade, etc) e comercial como áreas de maricultura, pontos de captação de água, portos, terminais, etc).

9. MÉTODOS DE CONTENÇÃO

9.1 Contenção e Recuperação do Óleo Flutuante no Mar

9.1.1 Barreiras de contenção e skimmers

As barreiras de contenção possuem a finalidade de conter derramamentos de petróleo e derivados, concentrando, bloqueando ou direcionando a mancha de óleo para locais menos vulneráveis ou mais favoráveis ao seu recolhimento. Elas também podem ser utilizadas para proteger locais estratégicos, evitando que as manchas atinjam áreas de interesse ecológico ou sócio-econômicos. Na maioria das vezes a contenção do óleo é trabalhada conjuntamente com ações de remoção do produto. Para tanto uma série de equipamentos ou materiais podem ser utilizados como "skimmers", barcaças recolhedoras, cordas oleofílicas, caminhões vácuo, absorventes granulados, entre muitos outros. A aplicabilidade de cada um deles está associada a fatores como tipo de óleo; extensão do derrame; locais atingidos; acessos e condições meteorológicas e oceanográficas. O uso de barreiras para conter e concentrar o óleo flutuante e sua recuperação através de "skimmers", normalmente é visto como a solução ideal para remover o óleo derramado no ambiente marinho. Mas, infelizmente, o método vai de encontro à tendência natural do óleo que é de se espalhar conforme a influência de ventos, ondas e correntes. Em águas agitadas um grande derramamento de um óleo de baixa viscosidade pode se espalhar por vários quilômetros em poucas horas, conforme ref. [3].

Os sistemas de contenção de óleo disponíveis normalmente se movem lentamente enquanto recuperam o óleo derramado. Desta forma, mesmo eles sendo totalmente operacionais, não será possível recolher mais do que uma pequena parte do óleo derramado. Esta é a razão principal porque a contenção e a recuperação de óleo em mar aberto dificilmente alcançará proporção maior que 10 a 15% do óleo derramado. A dificuldade da utilização das barreiras em mar aberto está em movimentar a mancha direcionando-a para áreas onde o óleo está mais concentrado. Porém, esta dificuldade pode ser superada através da comunicação entre unidades marítimas e aéreas, não desprezando as condições meteorológicas e oceanográficas na ocasião do acidente. Assim, podemos observar que as

operações de contenção e recuperação de óleo no mar requerem um grande apoio logístico. As limitações de tempo devem ser sempre muito bem avaliadas para não colocar o pessoal envolvido em risco.

A ação de ventos, ondas e correntes reduz drasticamente a aptidão das barreiras de conter e dos “skimmers” de recolher o óleo. Na prática, a recuperação mais eficiente do óleo derramado é feita sob boas condições meteorológicas. Quando a contenção e recuperação do óleo for a técnica escolhida para ser utilizada, a primeira atitude a ser tomada deverá ser o lançamento das barreiras de contenção, evitando a propagação das manchas no mar. Existem vários tipos e modelos de barreiras, fabricados com diferentes tipos de material. O tipo de barreira utilizada está associado a fatores como cenário acidental, tipo do óleo, condições ambientais, etc. Algumas barreiras são de tipos especiais como barreiras absorventes, barreiras antifogo, barreiras de bolha e barreiras de praia que têm utilização em locais mais específicos. Apesar das diferentes aplicações dos vários tipos de barreira, os elementos constitutivos normalmente são os mesmos:

- Flutuador de material flutuante.
- Elemento de tensão longitudinal para prover força para resistir às ações de vento.
- Onda e corrente, através de lastro, mantendo a barreira na posição vertical na água.
- Saia: prevenir ou diminuir a fuga de óleo por baixo da barreira.
- Borda livre: prevenir ou reduzir a fuga de óleo por cima da barreira.

Pode-se dizer que são fatores importantes a serem considerados ao se utilizar a barreira de contenção: força, facilidade de desenvolvimento, velocidade, confiança, peso e custo. Na Tabela 7, são apresentadas as características estruturais das barreiras de contenção.

Os “skimmers” são dispositivos de sucção que flutuam e retiram o óleo da superfície da água. É importante serem disponibilizadas instalações de armazenamento temporário para o óleo retirado, fáceis de controlar e descarregar, uma vez que estes podem ser usados repetidamente. Durante a operação também podem ser utilizadas barcas recolhedoras. Uma vez terminada a recuperação do óleo, barreiras e “skimmers” precisarão ser limpos, revisados e consertados, de maneira que estejam prontos para uso em um próximo derramamento. Também é importante que sejam feitas inspeções e testes regularmente, atestando bom funcionamento dos equipamentos.

Normalmente a colocação e o lançamento das barreiras são realizados através de embarcações com dimensões e potência suficiente para deslocar o conjunto em certas condições de mar. Existem vários modos de configurar as barreiras no mar como as chamadas configurações em “J”, “U” ou “V”, conforme Figura 6. A escolha de um ou outro procedimento está associada à disponibilidade de recursos e condições meteorológicas e oceanográficas, conforme ref. [3].

Tabela 7 - Características estruturais das barreiras de contenção

Local de Uso	Tipo	Borda Livre (cm)	Saia (cm)	Carga (t)	Vento (nós)	Corrente (nós)	Volume (m ³ /100 m)
Águas interiores	leve	12 a 25	20 a 45	1 a 3	até 15	0,7 a 1,0	1,0 a 1,5
Águas abrigadas	fixa	25 a 40	40 a 65	3 a 8	até 5	0,7 a 1,0	1,5 a 3,0
Oceânicas	pesada	40 a 115	65 a 125	15 a 35	até 30	0,1 a 1,5	3,0 a 6,0

Fonte: Disponível em <http://www.itopf>

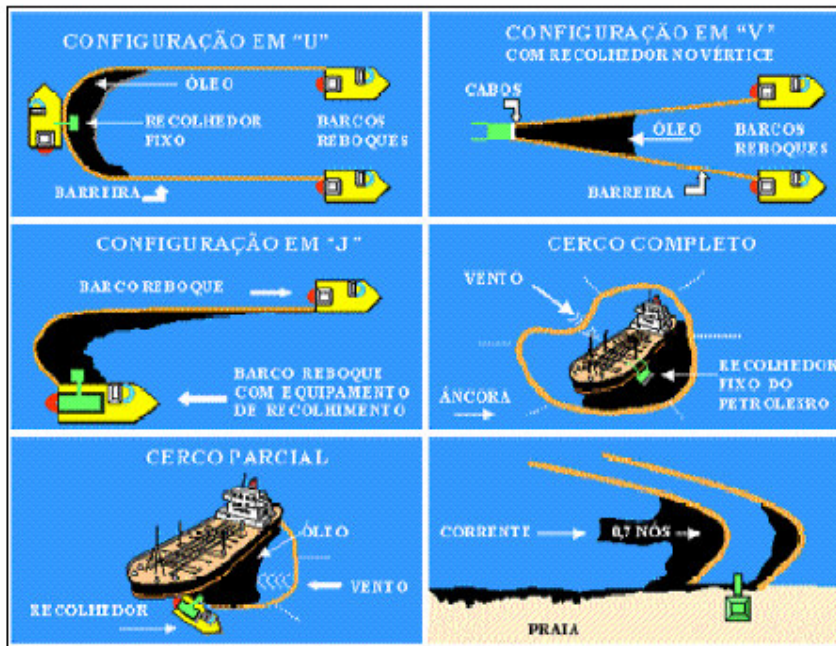


Figura 6 - Modos de configurar as barreiras no mar

9.1.2 Dispersantes químicos

Os dispersantes são formulações químicas de natureza orgânica que visam emulsionar o petróleo na água sob forma de pequenas gotículas que facilitam a biodegradação pela flora e fauna, devido à diminuição da relação volume/superfície entre óleo e água, acelerando o processo de autodepuração. São constituídos por ingredientes ativos, denominados surfactantes, e por solventes da parte ativa que permitem a sua difusão no óleo. O uso de dispersantes químicos pode evitar a chegada do óleo em locais de maior relevância ecológica/econômica, visando a proteção de recursos naturais e sócio-econômicos sensíveis como os ecossistemas costeiros e marinhos. Os dispersantes são potencialmente aplicáveis em situações de derramamento de óleo, porém só deverá ser utilizado se resultar em prejuízo ambiental menor quando comparado por um derrame sem qualquer tratamento, ou se outra medida adicional à contenção não for eficaz. A eficiência do dispersante, entre outras considerações, está relacionada aos processos de intemperização do óleo no mar. Óleos intemperizados tornam-se mais viscosos e podem também sofrer emulsificação, que diminuem a eficiência desses agentes químicos.

Dessa forma, caso seja pertinente a utilização do dispersante e considerando o cenário do derrame, sua aplicação, tanto quanto possível, deve ser realizada durante as operações iniciais do atendimento, criteriosa e preferencialmente nas primeiras 24 horas. Quando um dispersante é aplicado sobre uma mancha, as gotículas de óleo presentes são circundadas pelas substâncias surfactantes, estabilizando a dispersão, o que ajuda a promover uma rápida diluição pelo movimento da água. O dispersante reduz a tensão superficial entre a água e o óleo, auxiliando a formação de gotículas menores, as quais tendem tanto a se movimentar na coluna d'água, como permanecer em suspensão na superfície, acelerando o processo natural de degradação e de dispersão, favorecendo desta forma a biodegradação. Os dispersantes, quando aplicados apropriadamente, podem ajudar a transferir para a coluna d'água um grande volume de óleo que estava na superfície, obtendo-se resultados com maior rapidez do que os métodos de remoção mecânicos.

Os dispersantes, em geral, têm pouco efeito sobre óleos viscosos, pois há uma tendência do óleo se espalhar na água antes que os solventes e agentes surfactantes possam penetrar na mancha. A maioria dos produtos atualmente disponíveis possui efeito reduzido se aplicados quando o processo de intemperização já tiver sido iniciado e se a mancha estiver sob o aspecto de emulsão viscosa (mousse de chocolate).

Tipos de dispersantes:

- Dispersante Convencional: o material ativo é diluído em solventes. A concentração do material ativo é baixa e o produto está pronto para uso. Não deve sofrer diluição na aplicação ou antes de ser aplicado.

- Dispersante Concentrado Diluível em Água: o material ativo é geralmente uma mistura de substâncias tensoativas e compostos oxigenados ou outros. É de base aquosa e pode sofrer diluição prévia para ser aplicado.

- Dispersante Concentrado Não Diluível em Água: o material ativo é geralmente uma mistura de substâncias tensoativas, compostos oxigenados, hidrocarbonetos alifáticos ou outros. A sua concentração é elevada, implicando em um baixo consumo de produto. Normalmente, é de base aquosa e deve ser aplicado sem diluição. O modo de aplicação destes produtos varia de acordo com os tipos convencional e concentrado e são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Classificação dos tipos de dispersantes

Dispersante	Tipo	Modo de Aplicação	Solvente
Convencional	1	Não diluído (puro), por barcos e / ou aeronaves.	Hidrocarbonetos não aromáticos
Concentrado	2	Diluído, por barcos e / ou aeronaves.	Oxigenados (glicol, éteres) e hidrocarbonetos não aromáticos.
	3	Não diluído (puro), por barcos e / ou aeronaves.	-

9.1.3 Métodos e formas de aplicação

Os métodos e formas de aplicação dos dispersantes, no combate a vazamentos de óleo no mar, devem ser escolhidos levando-se em consideração uma série de fatores, entre os quais merecem especial atenção:

- Tipo e volume do óleo a ser disperso.
- Grau de intemperização do óleo no mar no momento da aplicação..
- Características oceanográficas e meteorológicas.
- Tipo de dispersante a ser utilizado.
- Equipamentos disponíveis para a aplicação.

Para a dispersão adequada do óleo na água, em situações de mar calmo, deve-se promover a agitação mecânica após a aplicação do dispersante. A Tabela 9 serve como um guia de orientação para a escolha do método a ser empregado para aplicação do dispersante, em função das condições de mar, visando os aspectos relacionados à segurança e à eficiência da operação.

Tabela 9 - Condições Limites para Sistemas de Aplicação de Dispersantes

Sistema de Aplicação	<i>Condições Ambientais Limites para Operações Efetivas e Seguras</i>				
	Escala Beaufort	Velocidade do vento		Altura das ondas	
		(nós)	(m/s)	(pés)	(m)
Embarcação	3 - 5	7 - 21	3,6 - 10,8	1 - 9	0,30 - 2,70
Avião monomotor	5	17 - 21	8,7 - 10,8	6 - 9	1,80 - 2,70
Helicóptero	5 - 6	17 - 27	8,7 - 13,9	6 - 17	1,80 - 5,20
Avião de grande porte	7	30 - 35	15,4 - 18,0	17 - 23	5,20 - 7,00

9.1.4 Condições ambientais limites para operações efetivas e seguras

Os dispersantes podem ser aplicados através de aeronaves e de embarcações. Aviões pequenos e helicópteros, rebocadores são adequados para o lançamento destes agentes químicos em ocorrências de pequeno porte, em função das suas limitações de velocidade e capacidade de transporte, principalmente. Nos eventos maiores, aviões de maior porte são mais vantajosos.

9.1.5 Queima in-situ

Queima in-situ é o nome dado ao processo de queima do óleo derramado no mar, no local ou próximo ao local do derramamento. Existem vários problemas que limitam o uso desta técnica, incluindo o perigo da fonte de ignição, a formação de resíduos densos que podem afundar e questões de segurança. Este método ainda não foi regulamentado no Brasil, porém é utilizado há mais de 30 anos em países como Suécia, EUA, Canadá e Inglaterra. Alguns critérios devem ser levados em consideração antes de se iniciar a queima, como por exemplo, o tipo de barreira que está sendo utilizada (deve ser do tipo antifogo), a distância da mancha para embarcação avariada e se existe alguma população próxima do local, a toxicidade da fumaça que será gerada, o tipo de óleo derramado e os resíduos que poderão ser gerados, condições de tempo e mar. O resíduo gerado da queima in-situ é extremamente viscoso e de difícil recuperação no mar e na costa. A maior preocupação é com a possibilidade do resíduo afundar podendo causar danos às espécies de fundo (bentos), sendo a recuperação do local ainda mais difícil.

9.1.6 Limpeza de ambientes costeiros

Devido às dificuldades em retirar o óleo do mar, muitas vezes um derramamento de óleo resulta em contaminação da área costeira, gerando maior impacto ambiental e econômico. Quando isso ocorre, estratégias de limpeza devem ser utilizadas. Porém, a grande maioria destes métodos pode causar algum tipo de dano adicional, podendo gerar impactos maiores que os do próprio petróleo. Portanto, a escolha da técnica mais adequada é muito importante para minimização dos danos no local atingido. Os dispersantes químicos favorecem a degradação natural do óleo na coluna d'água. Porém, sua utilização deve ser baseada na resolução CONAMA n° 269 de 14/09/2000, e após o órgão ambiental competente ser comunicado. A técnica é importante, pois evita que a mancha de óleo chegue em locais de

maior relevância, mas sua utilização em ambientes costeiros afetados pode aumentar ainda mais o prejuízo ambiental, devido ao uso de agentes químicos que são danosos à fauna e à flora marinhas.

9.1.7 Absorventes

O absorvente de petróleo e derivados é altamente eficiente para limpeza ou remoção de óleo em terra ou água. Podem se apresentar na forma granulada, ou envolvidos em tecidos porosos formando "salsichões" ou "almofadas", sendo aplicados diretamente sobre o óleo. Podem absorver até 25 vezes seu próprio peso em petróleo e seus derivados. Os absorventes sintéticos de óleo não absorvem água, flutuam, podem ser torcidos e reaproveitados. Diversos produtos estão disponíveis no mercado, sendo que a escolha do melhor absorvente deve ser feita criteriosamente, levando-se em conta as características do óleo, do ambiente e do próprio absorvente.

9.1.8 Remoção manual

É um método de limpeza mais trabalhoso, porém bastante eficaz em ambientes como costões rochosos, praias e principalmente em locais restritos como conjunções de rochas, fendas, poças de maré, e até mesmo em áreas maiores como praias de areia. A retirada do óleo é feita manualmente através de utensílios como pás, rodos, baldes, latas, carrinhos de mão, não causando nenhum dano adicional ao ambiente afetado pelo derramamento.

9.1.9 Barreiras, esteiras recolhedoras, "skimmers" e bombeamento

Barreiras, esteiras recolhedoras e skimmers são equipamentos de contenção e recolhimento de óleo flutuante na superfície da água. O bombeamento a vácuo é a aspiração do óleo acumulado em locais costeiros, através de caminhões-vácuo ou bombas-vácuo, transferindo o óleo para outros recipientes. Esses métodos podem ser utilizados em situações onde o óleo esteja acumulado, como por exemplo, em águas adjacentes e canais de mangue.

9.1.10 Biodegradação/Biorremediação

Mecanismo natural de limpeza e remoção do óleo com eficiência variável, de acordo com as características físicas do ambiente e do próprio óleo. Este procedimento é normalmente priorizado em muitos casos uma vez que não causa danos adicionais à comunidade. No entanto, normalmente, conjuga-se a este procedimento outros métodos de limpeza.

A biodegradação é o resultado da oxidação de certos componentes do óleo derramado, por micróbios como bactérias, fungos, algas unicelulares e protozoários. É um mecanismo natural de limpeza e remoção do óleo que possui eficiência variável, de acordo com as características físicas do próprio óleo, e também do ambiente, como temperatura, níveis de micróbios, nutrientes e oxigênio presentes no local. Após o acidente com o petroleiro Exxon Valdez, em que o óleo derramado no mar atingiu 15% da costa do golfo do Alasca, e a Guerra no Golfo, que formou 330 lagos de óleo no Kuwait, os processos de degradação biológica, chamados, em conjunto, de biorremediação, receberam maior atenção. Tais processos surgiram a partir de estudos de decomposição e detoxificação de pesticidas em solos e, mais tarde, foram propostos como promissores para a recuperação de áreas costeiras atingidas por derrames de petróleo. A tecnologia de biorremediação usa, para a remoção de poluentes, o potencial fisiológico de bactérias. Estas transformam o petróleo em biomassa, água, dióxido de carbono e outros compostos.

O objetivo principal da biorremediação é minimizar o impacto das substâncias recalcitrantes no ambiente, criando condições favoráveis ao crescimento e à atividade bacterianas. A bioestimulação (adição de fertilizantes) e a bioamplificação (semeadura de número expressivo de bactérias hidrocarbonoclásticas) podem ser consideradas abordagens gerais nessa tecnologia. Os resultados desses estudos e de inúmeros outros, ao redor do mundo deixam claro que as técnicas convencionais de limpeza das marés negras podem e devem ser complementadas com a biorremediação. Em grandes acidentes, mesmo com a aplicação adequada das técnicas mecânicas hoje existentes, ainda resta uma fração de óleo oxidado pela luz solar. Essa fração fica disponível para a biota e precisa ser degradada para que o ecossistema não fique impactado. A biorremediação, portanto, multiplica a capacidade de depuração do ambiente, além de permitir o restabelecimento da vida animal e vegetal e o mapeamento de áreas de risco, conforme ref. [1].

10. CONCLUSÕES

Os efeitos de um derrame de óleo sobre ambientes costeiros e marinhos são determinados, entre outros, pela interação de vários fatores, tais como: composição química do óleo e quantidade derramada, condições meteorológicas e oceanográficas (ventos, correntes e marés), situação geográfica e dimensões da área afetada. O impacto causado deve, também, ser constantemente monitorado após a contaminação.

A toxicidade a longo prazo afeta a vida marinha, que não é imediatamente morta pelo derrame, podendo o óleo ser incorporado à carne dos animais, tornando-a inadequada ao consumo humano. Mesmo em baixas concentrações, o óleo pode interferir nos processos vitais à reprodução. Com alteração no ciclo reprodutivo, toda a cadeia alimentar é afetada, o que conseqüentemente acarretará danos irreparáveis ao ecossistema.

Tendo em vista a freqüência em que tem-se observado acidentes envolvendo derramamentos de óleo, é importante conhecer a melhor forma de se remediar o dano causado e a importância da manutenção da qualidade da água do mar e ambientes costeiros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CAPREZ, M.A.; BORGES, A. L. Biorremediação: Tratamento para derrames de petróleo. *Ciência Hoje* (30), 32-37. 2002.
2. DOERFFER, J. W. *Oil Spill Response in the Marine Environment*. Pergamon Press. 1992.
3. FERRÃO, C. M. *Derramamentos de óleo no mar por navios petroleiros*. Rio de Janeiro. 2005. Monografia (Especialização), Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, Meio Ambiente.
4. GESAMP. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution - Impact of Oil and Related Chemicals and Wastes on the Marine Environment. *GESAMP Reports and Studies*, N° 50. 1993.
5. GESAMP. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution - Surveillance and assessment of marine environmental conditions. *GESAMP STATEMENT OF 1998*. 2001.

6. ITOPF. Response marine oil spill. Whitherby & The International Tanker Owners Pollution Federation, Londres, Reino Unido. 150p. 1986.
7. ITOPF. The International Tanker Owners Pollution Federation. Effects of Marine Oil Spills. Fate and Effects. ITOPF. 2002.
8. PALADINO, E. E. Modelagem Matemática e Simulação Numérica de trajetórias de Derrames de Petróleo no Mar. Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina Mestrado, Engenharia Mecânica.
9. SANTELICES, B.; CANCINO, J.; MONTALVA, B.; PINTO, R. & GONZALES, E. Estudios ecologicos en la zona costera afectada por contaminacion del "Northern Breeze". II - Comunidades de playas de rocas. Medio Ambiente, 2(2): 65 - 83. 1977.
10. SERPA, R.R.. Gerenciamento de Riscos Ambientais. Curso de Análise de Riscos Ambientais. Apostila. CETESB, SP. 1999.
11. SPEERS, G.C.; WITHEHEAD, E.V. Crude petroleum. In: Eglinton, G. & Murphy, N.T.J., eds. Organic geochemistry. Berlin, Springer-Verlag, p. 639-675. 1969.
12. TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. Petroleum formation and occurrence. 2nd rev. enlar. ed. Berlin, Springer-Verlag. 699p. 1984.
13. _____.Comportamento do Petróleo na Coluna de Água.
Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em 2006.
14. _____. ITOPF. Disponível em:
<www.itopf>. Acesso em 2006.